

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

JEAN BOLTE

Ingénieur-Chimiste E. N. S. C. C.

Licencié ès Sciences

PREMIÈRE THÈSE :

ÉTUDE DE QUELQUES RÉACTIONS DES PEROXYDES D'ARYLSULFONYLE

DEUXIÈME THÈSE :

" Propositions données par la Faculté "

Soutenues le 24 Janvier 1968 devant la commission d'examen

Président : M. A. KERGOMARD

Membres du Jury :

M. R. VESSIÈRE

M. P. CAUBÈRE

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

JEAN BOLTE

Ingénieur-Chimiste E. N. S. C. C.

Licencié ès Sciences

PREMIÈRE THÈSE :

ÉTUDE DE QUELQUES RÉACTIONS DES PEROXYDES D'ARYLSULFONYLE

DEUXIÈME THÈSE :

" Propositions données par la Faculté "

Soutenues le 24 Janvier 1968 devant la commission d'examen

Président : M. A. KERGOMARD

Membres du Jury :

M. R. VESSIÈRE

M. P. CAUBÈRE



PERSONNEL FACULTE des SCIENCES ANNEE SCOLAIRE 1967 - 1968

Doyen : M. SAUREL Jean
1er Assesseur : M. KOHLMULLER Robert
2ème Assesseur : M. RAOULT Gaston

Professeurs

M. RAMBAUD René	Chimie	T
M. BLANC Eugène	Mécanique Rationnelle	T
M. ROQUES Maurice	Géologie	T
M. LAPADU-HARGUES Pierre	Minéralogie	T
M. TRUFFAULT Robert	Chimie organique	T
M. LUTZ Hubert	Biologie animale	T
M. RAOULT Gaston	Physique	T
M. CHAMPAGNAT Paul	Physiologie Végétale	T
M? DUPLESSIS-KERGOMARD Alain	Chimie	TP
M. AVAN Louis	Physique expérimentale	T
M. PARIAUD Jean-Charles	Chimie Physique	T
Mme HENNEQUIN Françoise	Mathématiques	T
Mlle BERTHET Ginette	Physique	TP
M. LOISEAU	Botanique	T
M. COMBE René	Physique	TP
M. de PUYTORAC Pierre	Zoologie	T
Mme. AVAN Madeleine	Physique	TP
Mlle. DONDON Marie-Louise	Chimie physique	TP
M. DELCST Paul	Physiologie animale	TP
M. SAUREL Jean	Physique	TP
M. VIALARD André	Chimie	TP
M. KOHLMULLER Robert	Chimie Minérale	T
M. GUILLAUME Marcel	Algèbre	T
M. COMBE Jean	Physique générale	T

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546608_0009

Professeurs sans Chaire

M. PETERLONGO Jean Marc	Géologie
M. BAILLAUD Lucien	Botanique
M. VESSIERE Roger	Chimie
M. BATHIER Marcel	Physique
Mlle DUCHER Suzanne	Chimie
M. FALGAS Maurice	Mathématiques
M. ROCHE Jean-Etienne	Physique
M. MARTINET Pierre	Chimie
M. MAISONNEUVE Jacques	Géologie
M. CAPESTAN Michel	Chimie
M. LENOIR Marcel	Mathématiques
M. THOMAS Jean	Physique

MAITRES de Conférences

M. BERNARD Maurice	Physique
M. JOYON Louis	Zoologie
M. ISABELLE Didier	Physique
M. CAUBER Paul	Chimie
M. SOULAGE René	Géophysique Générale
M. DUFAURE Jean-Paul	Biologie animale
M. COURDUROUX Jean-Claude	Zoologie
M. ARIAUD François	Mathématiques

Chargés d'enseignement

M. CHADEYRAS Marcel	Mathématiques
M. BADRIKIAN Albert	Mathématiques
Mme BESSERRE Anne Marie	Mathématiques
M. BOILLAT Guy	Mathématiques
M. LE THANH Phong	Mathématiques
M. JEAN Claude	Physiologie animale

Attachée Principale

Mme CHOPART Marie-Louise

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Chimie Organique III sous la direction de Monsieur le Professeur KERGOMARD.

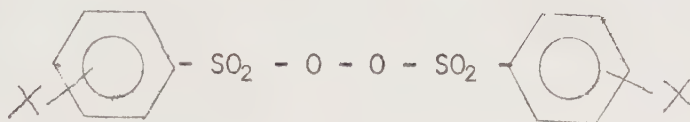
Qu'il me soit permis de lui exprimer ici ma très vive reconnaissance pour les conseils éclairés et bienveillants avec lesquels il a guidé constamment mes recherches.

Je prie Messieurs VESSIERE et CAUBERE, professeurs à la faculté des Sciences, d'agréer mes remerciements pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'examiner mon travail et de faire partie du jury.

Je prie mes camarades du laboratoire d'accepter mes très sincères remerciements pour l'intérêt qu'ils ont témoigné à mes problèmes, et l'aide amicale qu'ils m'ont toujours prêtée.

Mes remerciements s'adressent enfin au Centre National de la Recherche Scientifique pour l'appui matériel qu'il m'a accordé.

L'objet de notre travail a été la préparation et l'étude des peroxydes de benzènesulfonyle, substitués ou non, dont la formule s'écrit :



On peut comparer cette molécule aux molécules d'halogènes : Cl_2 ou Br_2 . En effet, les acides arylsulfonyles sont des acides forts comparables à HCl et HBr et les arylsulfonylates d'acyle présentent des analogies avec les halogénures, particulièrement dans les réactions de solvolysse et d'élimination.

On pouvait donc supposer que les peroxydes d'arylsulfonyle manifesteraient les mêmes propriétés que les halogènes, et donc donneraient lieu, comme eux, à des réactions de substitution en série aromatique, et à des réactions d'addition sur les oléfines. C'est ce que nous avons essayé d'étudier.

Au moment où nous avons commencé ce travail, peu de chercheurs s'étaient intéressés à ces composés.

Le peroxyde de benzènesulfonyle a été préparé pour la première fois en 1903 par WEINLAND et LEWKOWITZ (1) par action du peroxyde de sodium sur le chlorure de benzènesulfonyle en milieu aqueux.

En 1924, FICHTER et STOCKER (2) ont étudié sa décomposition dans l'eau, et ont trouvé qu'il se formait du phénol, de l'acide sulfurique, et sans doute de l'acide benzènesulfonique.

En 1946, WALTER (3) a fait breveter l'usage du peroxyde de p.toluènesulfonyle comme catalyseur de polymérisation.

En 1959, CROVATT et Mc KEE (4) ont étudié le peroxyde de benzènesulfonyle : ces auteurs n'ont pas réussi à améliorer la méthode de préparation de WEINLAND et LEWKOWITZ qui donne seulement des rendements de 10 %, mais ils indiquent une méthode de recristallisation :

On dissout le peroxyde dans un mélange éther-méthanol à 50/50 et on refroidit dans la neige carbonique. L'objet des travaux de CROVATT et Mc KEE était de comparer l'efficacité du peroxyde de benzènesulfonyle et du peroxyde de benzoyle pour catalyser les réactions de polymérisation. Le peroxyde de benzènesulfonyle polymérise mieux le méthacrylate de méthyle à température inférieure à 48° C et moins bien à plus de 55° C. Il est plus efficace dans la polymérisation du styrène et à peu près de même effet dans celle de l'acrylonitrile.

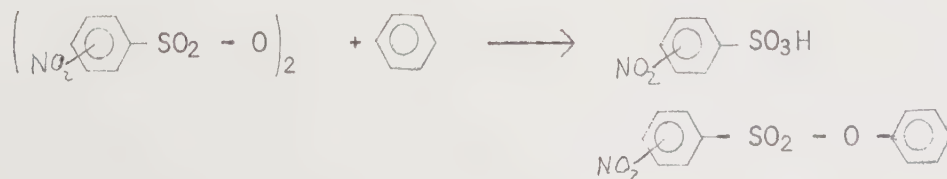
CROVATT et Mc KEE ont également montré que le peroxyde de benzènesulfonyle réagissait mole à mole sur le benzène, en donnant de l'acide benzenesulfonique et du benzenesulfonate de phényle.



Pour conserver à cette bibliographie son ordre chronologique, nous sommes contraints d'anticiper sur la suite de ce mémoire et de citer un article paru dans "Tetrahedron Letters" (5) dans lequel nous décrivons une méthode de préparation du peroxyde de tosyloxy, de p.chlorobenzènesulfonyl et de p.bromobenzènesulfonyl et les réactions d'addition de ces peroxydes sur le stilbène.

Quelques mois plus tard, DANNLEY et CORBETT (6) ont décrit la préparation des peroxydes de nitrobenzènesulfonyl. Ils utilisent une méthode un peu différente de celle de WEINLAND et LEWKOWITZ et de la nôtre : le solvant est un mélange eau-alcool chloroforme, le réactif oxydant est le mélange $\text{CO}_3 \text{ K}_2 - \text{H}_2 \text{ O}_2$, de sorte que la réaction se déroule en milieu neutre.

DANNLEY et CORBETT ont étudié les réactions de substitution sur les carbures aromatiques (benzène ou benzène substitué par un groupement donneur d'électrons :



On n'obtient que des esters substitués en position ortho et para, ce qui est plutôt le fait d'une substitution électrophile. Les facteurs de vitesse partiels ne sont pas ceux qu'on pourrait attendre d'une réaction radicalaire.

DANNLEY a largement exposé ces résultats, ainsi que le résultat de travaux encore non publiés au cours d'une conférence à Clermont-Ferrand. Nous en ferons état plus loin.

Il convient enfin de mentionner les travaux de HASZELDINE (7) sur le peroxyde de méthanesulfonyle. Il le prépare par électrolyse de l'acide méthanesulfonique, étudie sa décomposition dans plusieurs solvants et étudie la nature des produits de la décomposition.

Il faut remarquer que jusqu'à ces toutes dernières années, peu de chercheurs se sont intéressés aux peroxydes d'arylsulfonyle. Pourtant ces composés sont connus depuis 1903. S'ils ont été peu étudiés, c'est sans doute d'une part parce que la méthode de préparation de WEINLAND et LEWKOWITZ donne un faible rendement, et d'autre part parce que leur instabilité interdit de les préparer en grosse quantité et de les stocker.

Nous avons pu préparer les peroxydes d'arylsulfonyle substitués par : $p.\text{CH}_3$, $p.\text{Cl}$, $p.\text{Br}$ et $o\text{Cl}$ avec des rendements de 60 à 80 %. D'autre part, nous avons constaté que les peroxydes chlorés et bromés sont beaucoup plus stables que le peroxyde de p -toluènesulfonyle. Les peroxydes nitrés obtenus par DANNLEY et CORBETT sont de beaucoup les plus stables, et pour cette raison, nous les avons aussi utilisés.

Nous exposerons nos résultats de la façon suivante :

- 1° - Préparation des peroxydes
- 2° - Réactions de substitution
- 3° - Réactions d'addition

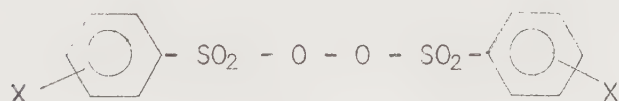
P R E M I E R E P A R T I E

P R E P A R A T I O N D E Q U E L Q U E S P E R O X Y D E S

D ' A R Y L S U L F O N Y L E

Nous avons dit que la méthode de WEINLAND et LEWKOWITZ (1) donnait de mauvais rendements. Ceci est dû au fait que le peroxyde de sodium est utilisé en solution dans l'eau, et que le chlorure d'acide utilisé est alors insoluble dans le milieu.

CROVATT et Mc KEE ont cherché à améliorer la préparation du peroxyde de benzènesulfonyle, en s'inspirant en particulier d'une méthode de préparation de l'acide perbenzoïque décrite par A. KERGOMARD et J. BIGOU (8) et (9). L'idée consistait à travailler non plus en milieu aqueux, mais dans un solvant mixte, hydro-alcoolique par exemple. CROVATT et Mc KEE n'ont pas réussi à améliorer le rendement, et nous n'avons pas eu plus de succès avec ce peroxyde, mais en utilisant le milieu eau-tétrahydrofuranne, nous avons obtenu avec un bon rendement les peroxydes substitués suivants :



Avec X = p.CH₃

p.Cl

o.Cl

p.Br

a) Préparation

La méthode consiste à faire réagir un chlorure d'acide sulfonique sur le mélange H₂O₂ - NaOH à 0° C.



Le chlorure d'acide étant insoluble en milieu aqueux ou hydro-alcoolique, il est employé en solution dans le tétrahydrofuranne ;

Les rendements varient de 60 à 80 % selon les essais.

b) Purification

Les peroxydes d'arylsulfonyle sont des composés instables. Quand ils sont secs, ils peuvent se décomposer spontanément avec explosion. Pour cette raison, ils sont difficiles à manipuler, et en particulier à purifier.

Les peroxydes bruts dosés iodométriquement se révèlent purs seulement à environ 80 %. Nous avons pu constater qu'il y avait deux impuretés principales :

- La sulfone $\text{Ar} - \text{SO}_2 - \text{Ar}$ qui souille tout chlorure d'arylsulfonyle préparé par sulfonation directe d'un carture aromatique.
- Le chlorure d'arylsulfonyle en excès qui précipite en même temps que le peroxyde.

On peut améliorer jusqu'à 95 - 98 % la pureté des peroxydes, en utilisant un chlorure d'acide soigneusement distillé, ce qui élimine en partie la sulfone, et en lavant abondamment le peroxyde à l'alcool puis à l'éther, ce qui élimine en même temps que l'eau, le chlorure en excès.

Pour des raisons d'ordre pratique, nous nous sommes contentés de ce degré de pureté et nous n'avons pas utilisé, habituellement, la méthode de purification de CROVATT et Mc KEE dont le rendement est très faible.

Nous avons mesuré la pureté de deux façons différentes : soit par dosage iodométrique, soit en extrapolant au temps $t = 0$ les courbes de décomposition d'une quantité connue de peroxyde. Il est clair que le peroxyde sera plus ou moins pur selon les essais, selon que la réaction aura été plus ou moins complète, et le lavage plus ou moins abondant et efficace.

c) stabilité

Le peroxyde de p.toluènesulfonyle se décompose spontanément dès qu'il est sec. Les peroxydes chlorés et bromés sont beaucoup plus stables. On peut les sécher et les manipuler, avec précaution, car ils peuvent également se décomposer spontanément avec explosion.

Dans ces conditions, nous n'avons pu identifier ces produits, ni par leur analyse élémentaire, ni par les procédés spectroscopiques habituels, mais seulement par leurs produits d'addition sur le stilbène.

Notons que les peroxydes nitrés obtenus par DANNLEY et CORBETT sont beaucoup plus stables. On peut les conserver plusieurs jours à basse température, les préparer en plus grande quantité et les purifier plus soigneusement.

Cette stabilité croissante quand on passe de substituants donneurs d'électrons ($p\text{-CH}_3$) à des substituants attracteurs (-NO_2) peut s'expliquer. En effet, on constate dans les systèmes peroxydiques carbonés que les facteurs réduisant la densité électronique des oxygènes peroxydiques augmentent la stabilité (10).

Les substituants attracteurs d'électrons comme NO_2 renforcent donc la liaison $\text{O}-\text{O}$, alors que le groupement -CH_3 qui est donneur la rend très faible. Les substituants halogènes ont un effet intermédiaire. En fait, les peroxydes halogénés ne sont pas plus stables que le peroxyde de benzènesulfonyle.

L'usage veut que l'on donne des points de fusion et de décomposition des produits préparés. Il est clair qu'ici, ces résultats n'ont pas une grande précision, car tout dépend de la façon dont on effectue la mesure : vitesse de chauffe en particulier.

Les valeurs que nous donnons sont donc très approximatives.



X	F (décomposition)
p.CH	~ temps ambiant
p.Cl	~ 64° C
p.Br	~ 78° C
o.Cl	~ 76° C
H	~ 53° C

Nous avons essayé sans succès de préparer les peroxydes où le substituant aurait été p.F, p.I, p.CH₃ - CO - NH , p.CH₃O . Rien ne dit que ces peroxydes soient inaccessibles, et notre échec est peut-être dû au fait que nous n'avons pas su trouver les conditions expérimentales favorables.

DANNLEY a également préparé les peroxydes de 3,5 -dichlorobenzènesulfonyl (6) et de 3 - trifluorométhylbenzènesulfonyl (11).

DEUXIEME PARTIE

REACTIONS DE SUBSTITUTION

Nous avons obtenu quelques peroxydes d'arylsulfonyle d'une pureté satisfaisante et avec un bon rendement.

Nous référant alors aux propriétés des halogènes, nous avons voulu voir si ces peroxydes réagiraient par substitution à un hydrogène.

Il est connu que les peroxydes d'alcoylsulfonyle et d'arylsulfonyle réagissent par substitution sur les aromatiques.

CROVATT et Mc KEE (4) , HASZELDINE et ses collaborateurs (7), puis tout récemment DANNLEY et CORBETT (6) ont obtenu des esters sulfonates par substitution.

Dans un premier chapitre, nous exposerons les réactions de substitution que nous avons observées et les résultats de la littérature.

Dans un second chapitre, nous aborderons l'étude cinétique de la réaction.

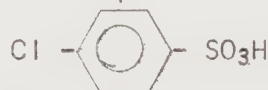
Enfin, dans un troisième chapitre, nous discuterons ces résultats.

CHAPITRE I

I - PRODUITS OBTENUS :

a) avec le chloroforme

Quand on dissout du peroxyde de p.chlorobenzènesulfonyl dans le chloroforme, on constate que la solution perd peu à peu son caractère oxydant, et après plusieurs heures, on trouve qu'une molécule de peroxyde donne une molécule d'acide sulfonique



L'acide précipite en fin de réaction et on peut l'obtenir pur par filtration. Nous l'avons isolé par lavage à l'eau, et identifié par son

dérivé $\text{Cl} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_2 - \text{NH}_2$

La chromatographie sur couche mince révèle que la phase organique contient une dizaine de produits, dont aucun n'a pu être isolé. Cependant la formation d'acide sulfonique prouve qu'il y a en substitution de l'hydrogène du chloroforme par un groupe

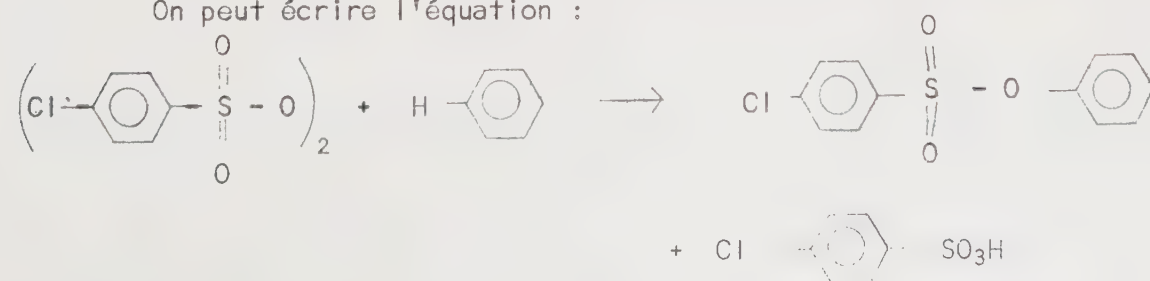


b) benzène

Dans le cas du benzène, nous avons isolé une mole d'acide p.chlorobenzènesulfonique pour une mole de peroxyde.

Nous avons également isolé le p.chlorobenzènesulfonate de phényle que nous avons identifié en comparant son point de fusion et son spectre infra-rouge à ceux d'un échantillon préparé de façon classique.

On peut écrire l'équation :



c) toluène

Nous avons ensuite fait réagir le peroxyde de p.chlorobenzène-sulfonyle sur le toluène, et le mélange des p.chlorobenzènesulfonates de crésyle obtenu a été identifié par résonance magnétique nucléaire en comparant le spectre du mélange à ceux des trois isomères ortho, méta et para préparés de façon classique.

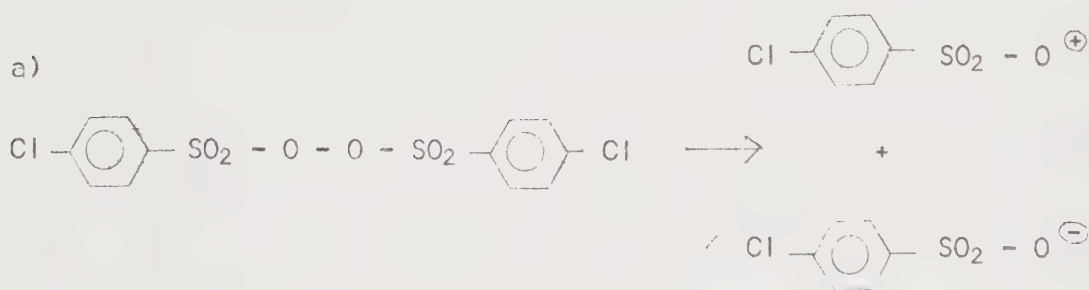
L'examen des signaux correspondant aux protons aromatiques nous montre qu'il n'y a pas de quantité décelable d'isomère méta : le signal à 422 c.p.s. que l'on observe dans le spectre du dérivé meta ne se trouve pas dans les spectres des dérivés ortho et para, ni dans celui du mélange d'isomères que nous avons obtenu.

L'examen des signaux correspondant aux protons des groupements méthyle nous montre que le rapport :

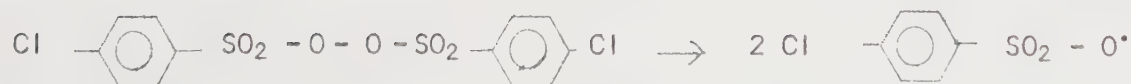
$$\frac{\text{isomère para}}{\text{isomère ortho}} = \text{est de } \frac{69}{31}$$

Nous nous sommes posé le problème du mécanisme de la réaction. On peut avoir une substitution électrophile ou une substitution à caractère radicalaire.

En d'autres termes, la rupture de la liaison peroxydique peut être hétérolytique (a) ou homolytique (b)



b)



Dans ces deux cas on pourra se demander s'il faut parler de décomposition du peroxyde dans le chloroforme, le benzène ou le toluène, ou s'il y a réaction du peroxyde sur ces produits. Il y aura décomposition si la liaison peroxydique n'est pas attaquée, mais se rompt spontanément. Les radicaux ou les ions formés réagiront alors sur le solvant.

Au contraire, on peut envisager des mécanismes dans lesquels la liaison O - O sera attaquée par un réactif, et on pourra alors parler de réaction.

Les principaux faits expérimentaux qui permettent de résoudre le problème sont la nature des produits de la réaction sur le toluène et l'étude cinétique que nous verrons plus loin.

II - RESULTATS DE LA LITTERATURE

HASZELDINE et ses collaborateurs (7) ont étudié ce qu'ils appellent la décomposition du peroxyde de diméthanesulfonyle :

La décomposition suit une loi de vitesse du premier ordre dans les quatre solvants étudiés:

Solvant		$k_1 \cdot 10^5 \cdot \text{sec}^{-1}$	énergie d'activation	
Benzène	25°C	$7,80 \pm 0,23$	$23,1 \pm 0,8$	$\Delta H^\ddagger = 22,5 \pm 0,7 \text{ kcal/mole}$ $\Delta S^\ddagger = -5,6 \pm 3,9 \text{ u.e.}$
CCl ₄	30°C	$3,78 \pm 0,03$	30 ± 1	
(C ₆ H ₅) ₂ O	25°C	$6,1 \pm 0,3$	$26,2 \pm 1,2$	
toluène	25°C	$43,8 \pm 0,2$	27,4	

Avec le benzène et le toluène, on isole des produits de substitution.

Avec le benzène, on obtient du méthanesulfonate de phényle, et avec le toluène les méthanesulfonates de crésyle dans les proportions

suivantes :

ortho	34 %
méta	6 %
para	60 %

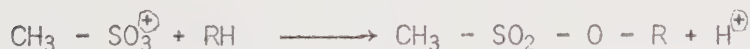
La décomposition est du premier ordre, et n'est pas catalysée par les acides. Ces faits et les valeurs des énergies d'activation font penser aux auteurs qu'il s'agit d'un mécanisme radicalaire.



L'hypothèse d'une réaction radicalaire en chaîne est rejetée par HASZELDINE parce que de telles décompositions admettent généralement un ordre supérieur à 1. De plus la décomposition n'est que faiblement retardée par l'addition de méthacrylate de méthyle qui en tant que monomère agit comme inhibiteur de réactions en chaîne.

Enfin l'addition de styrène a pour effet d'accélérer la décomposition. Le styrène agit donc comme promoteur radicalaire.

Cependant la participation d'un mécanisme ionique :

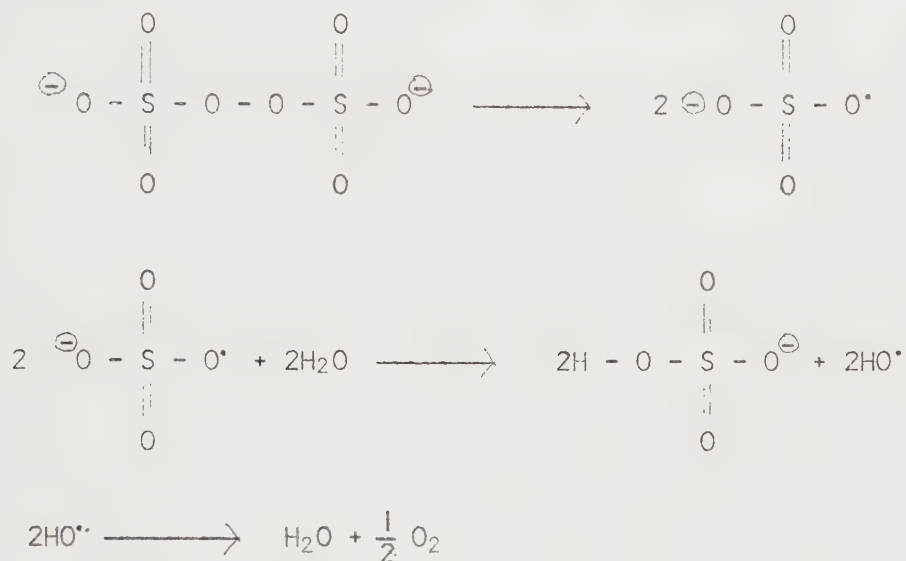


.

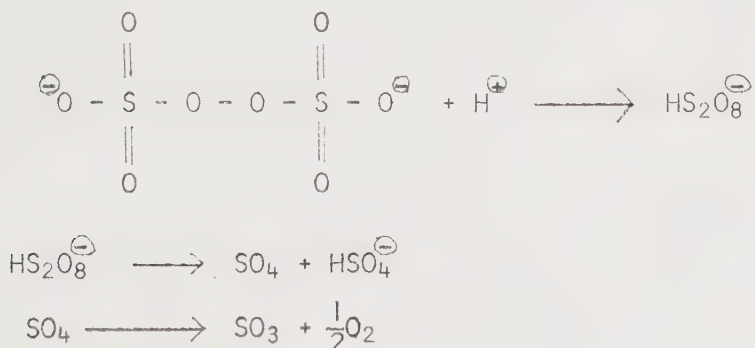
ne peut pas être rejetée.

La coexistence des mécanismes ioniques et radicalaires n'est d'ailleurs pas inconcevable dans la décomposition de peroxydes.

En effet, KOLTHOFF et MILLER (12) ont montré que dans la décomposition de l'ion peroxodisulfate en solution aqueuse, deux réactions se déroulent simultanément. La première, du premier ordre se produit par fission homolytique de la liaison O - O :



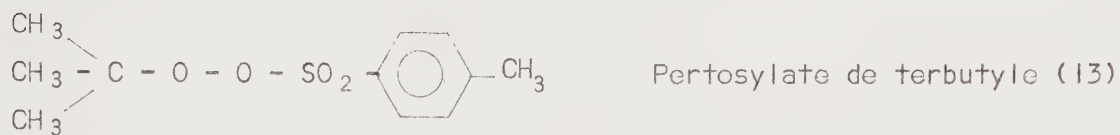
La deuxième réaction est catalysée par les ions H^+ , et est donc du type ionique :



La loi de vitesse s'écrit :

$$\frac{d[\text{S}_2\text{O}_8^-]}{dt} = k_1[\text{S}_2\text{O}_8^-] + k_2[\text{H}^+][\text{S}_2\text{O}_8^-]$$

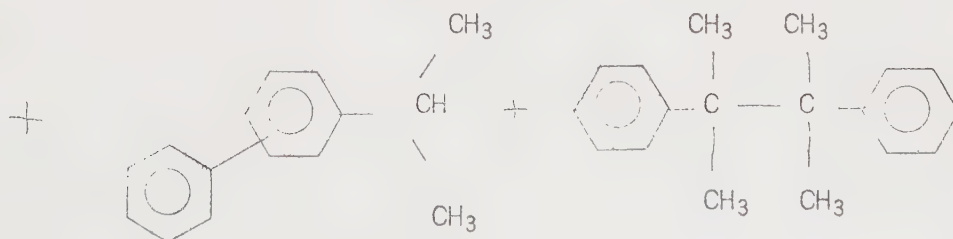
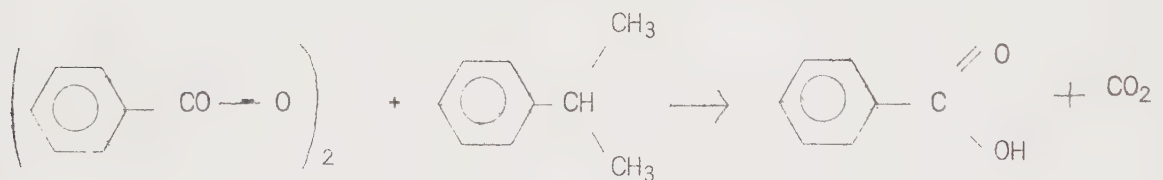
Les peroxydes pour lesquels on trouve une fission hétérolytique de la liaison O - O ont souvent une structure asymétrique.



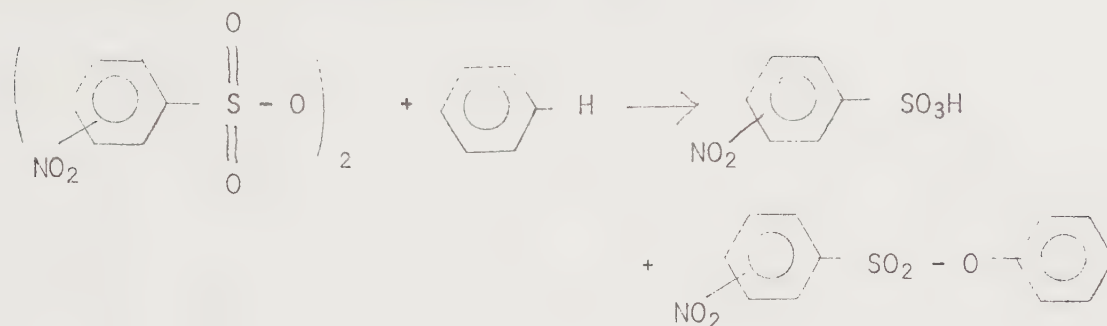
DANNLEY (6) et (15) a étudié les réactions de substitution des peroxydes de nitrobenzènesulfonyle sur les aromatiques. Les résultats sont les suivants :

1) A la différence des peroxydes de benzoyle qui réagissent avec les aromatiques plutôt comme agent de phénylation, les peroxydes de nitrobenzènesulfonyle réagissent comme agent de sulfonation :

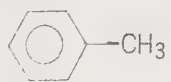
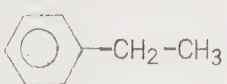
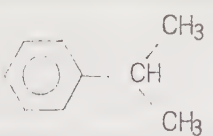
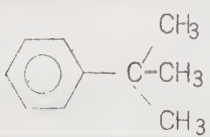
Réactions des peroxydes de benzoyle sur le cumène :



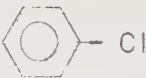
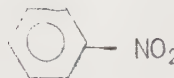
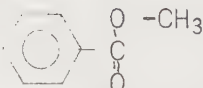
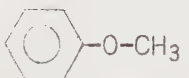
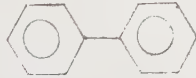
Pour les peroxydes de nitrobenzènesulfonyle :



2) La proportion des divers isomères obtenus avec le peroxyde de m.nitrobenzènesulfonyle sur les aromatiques substitués et leur réactivité par rapport au benzène sont données par le tableau (6) (15)

Aromatiques	% isomères			Réactivité relative au benzène
	ortho	méta	para	
	31,8	3,5	64,7	19,6
	29,9	4,3	65,8	17,6
	23,5	6,3	70,0	19,5
	7,4	18,1	75	11,9
	11	0	89	

...

Aromatiques	% isomères			Réactivité relative au benzène
	ortho	méta	para	
 Cl	22,5	0	77,5	0,56
 Br	21,3	3,0	75,7	
 NO ₂	23,8	64,6	11,5	0,09
 -C(=O)CH ₃	24,1	67,1	8,8	
 -O-CH ₃	14,4	0	85,6	
	26,2	0	73,8	22,6

On voit que les peroxydes de nitrobenzènesulfonyle attaquent toujours les atomes de carbone dont la densité électromique est la plus forte. DANNLEY a obtenu des résultats comparables en faisant des réactions compétitives entre le benzène et des carbures aromatiques substitués. Seul le *terbutylbenzène* fait exception à la règle, mais dans ce cas, il n'y a pas d'hydrogène sur le carbone en α du noyau aromatique, si bien qu'il n'y a pas d'hyperconjugaison possible et que le groupe -C(CH₃)₃ est le moins donneur des groupes alcoyles.

De plus, la position ortho est peu favorable du point de vue stérique, de sorte qu'il se forme très peu de dérivé ortho.

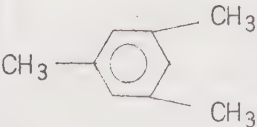
Tous ces faits sont en faveur d'un mécanisme ionique à caractère électrophile.

La réactivité des aromatiques augmente très vite avec le nombre de substituants $-CH_3$. Comme la stabilité du complexe σ augmente dans le même sens alors que celle du complexe π est peu affectée par la présence de groupements méthyle, on peut conclure que l'étape déterminant la vitesse est la formation d'un complexe σ .

3) DANNLEY et ses collaborateurs ont étudié la cinétique de la réaction dans l'acétate d'éthyle comme solvant, mais avec une concentration en carbure aromatique très grande par rapport à la concentration en peroxyde. Ils ont trouvé que la réaction était du premier ordre.

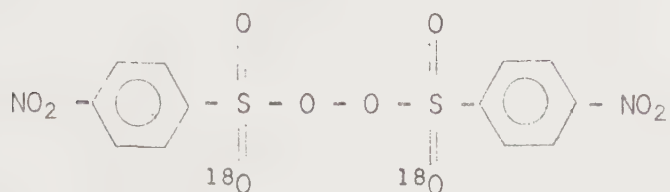
Ils ont également déterminé les paramètres d'activation.

Citons pour le peroxyde de métanitrobenzènesulfonyle :

Substrat	$\Delta H^\ddagger$ kcal/mole	$\Delta S^\ddagger$ cal deg ⁻¹ mole ⁻¹	Ea kcal.mole ⁻¹
	21,4	- 5,1	22,0
	15,6	-19,4	16,1
	14,0	-14,9	14,4

4) Enfin, une étude avec du peroxyde marqué à l'oxygène 18 permet de mieux comprendre le mécanisme.

DANNLEY utilise un peroxyde marqué



Il obtient des dérivés de substitution sur le benzène, qui par hydrolyse conduisent aux phénols. Le pourcentage d' ^{18}O obtenu dans le phénol indique qu'il y a une importante participation d'un ion



CHAPITRE II

ETUDE CINETIQUE

Nous avons étudié la cinétique de la réaction de substitution de quelques peroxydes d'arylsulfonyle sur le chloroforme et le benzène, et ces résultats vont nous permettre d'apporter une contribution aux résultats précédents.

Du point de vue expérimental, nous dissolvons une certaine quantité de peroxyde dans le chloroforme ou le benzène, et nous suivons sa disparition au cours du temps en le dosant iodométriquement. Nous allons étudier en détail la réaction sur le chloroforme, et nous verrons que les résultats sont analogues dans le cas du benzène.

I - ETUDE CINETIQUE DANS LE CAS GENERAL

1) Complexité de la réaction

Dans les expériences 1 et 2 (voir figures), nous avons mesuré la disparition du peroxyde à des concentrations de 1,5 et $1,3 \cdot 10^{-2}$ mole/l. pendant plus de 400 minutes, c'est-à-dire pratiquement jusqu'à sa disparition complète. On constate que l'acide formé précipite en cours de réaction.

Soit $a-x$ la concentration en peroxyde à l'instant t

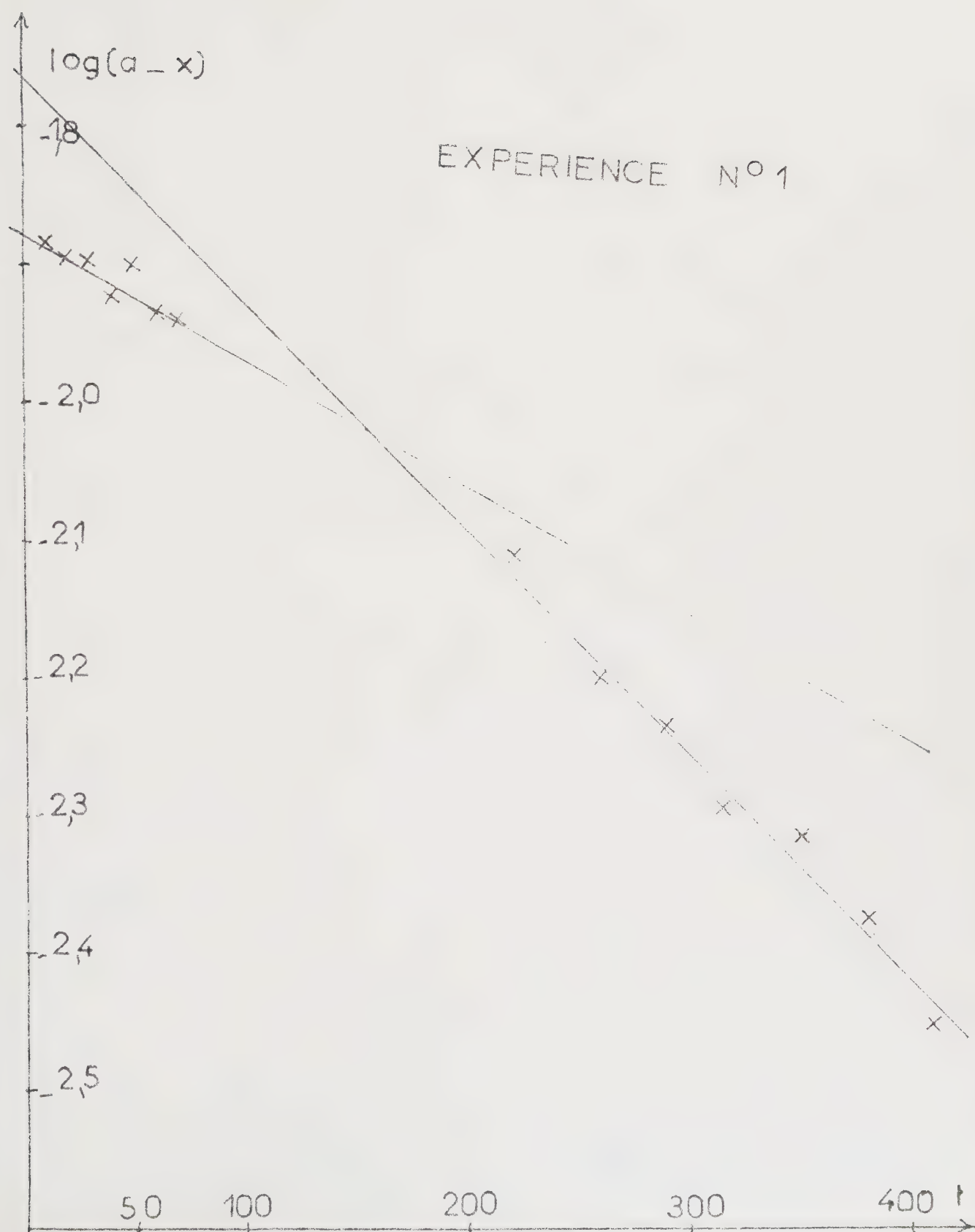
Soit a la concentration en peroxyde à l'instant $t = 0$

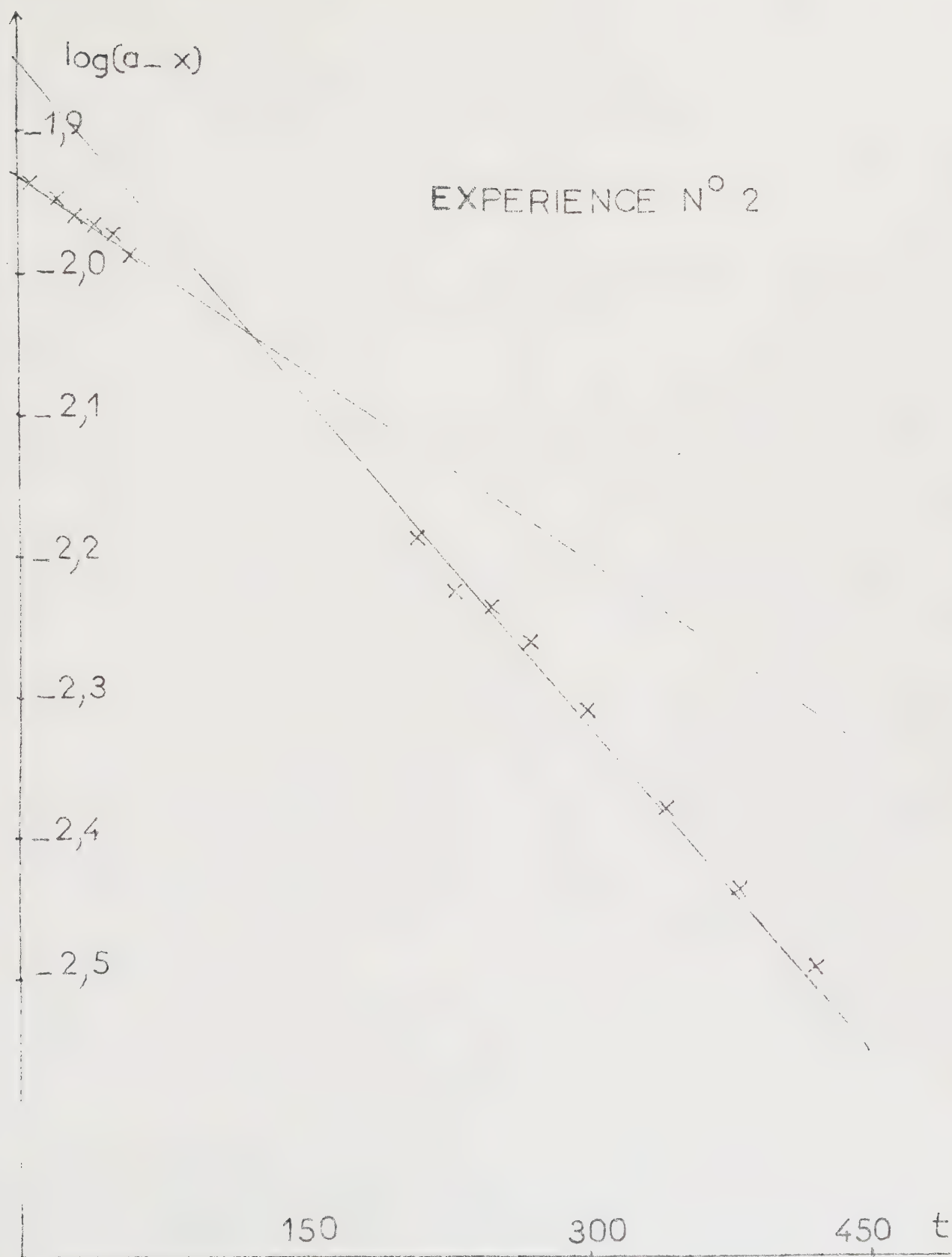
Si la décomposition du peroxyde suit une loi de vitesse du premier ordre, on aura :

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) \quad (1)$$

Donc en intégrant :

$$\log(a-x) = -\frac{k_1}{2,3}t + \log a$$





Nous avons donc porté $\log(a-x)$ en fonction de t au début de la réaction, c'est-à-dire avant que plus de 20 % de peroxyde ait réagi. Les points sont à peu près alignés, et on trouve pour les expériences 1 et 2 :

$$k_1 = 3,45 \cdot 10^{-5} \quad \text{et} \quad 3,64 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$$

En fin de réaction, c'est à dire quand 50 % du peroxyde a déjà réagi, les points sont encore alignés, et on a alors :

$$k_1^f = 6,05 \text{ et } 7,10 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$$

Il y a donc une variation dans la loi de vitesse de la réaction du peroxyde de p.chlorobenzènesulfonyle sur le chloroforme. Or, au cours de ces expériences, on observe la précipitation de l'acide sulfonique formé au cours de la réaction.

Nous pouvons donc penser qu'il y a deux lois de vitesse, et que l'acide formé intervient d'une manière ou d'une autre dans la réaction.

2) Cinétique en solution saturée

Dans les expériences 1 et 2 on ne peut douter qu'en fin de réaction les points $\log(a-x), t$ soient alignés, car la précision des mesures est alors excellente, et le nombre des points suffisant.

Dans l'expérience 3, nous avons mesuré la disparition du peroxyde de p.chlorobenzènesulfonyle dans une solution chloroformique préalablement saturée en acide p.chlorobenzènesulfonique.

On trouve que les points $\log(a-x), t$ sont alignés et que la constante de vitesse est :

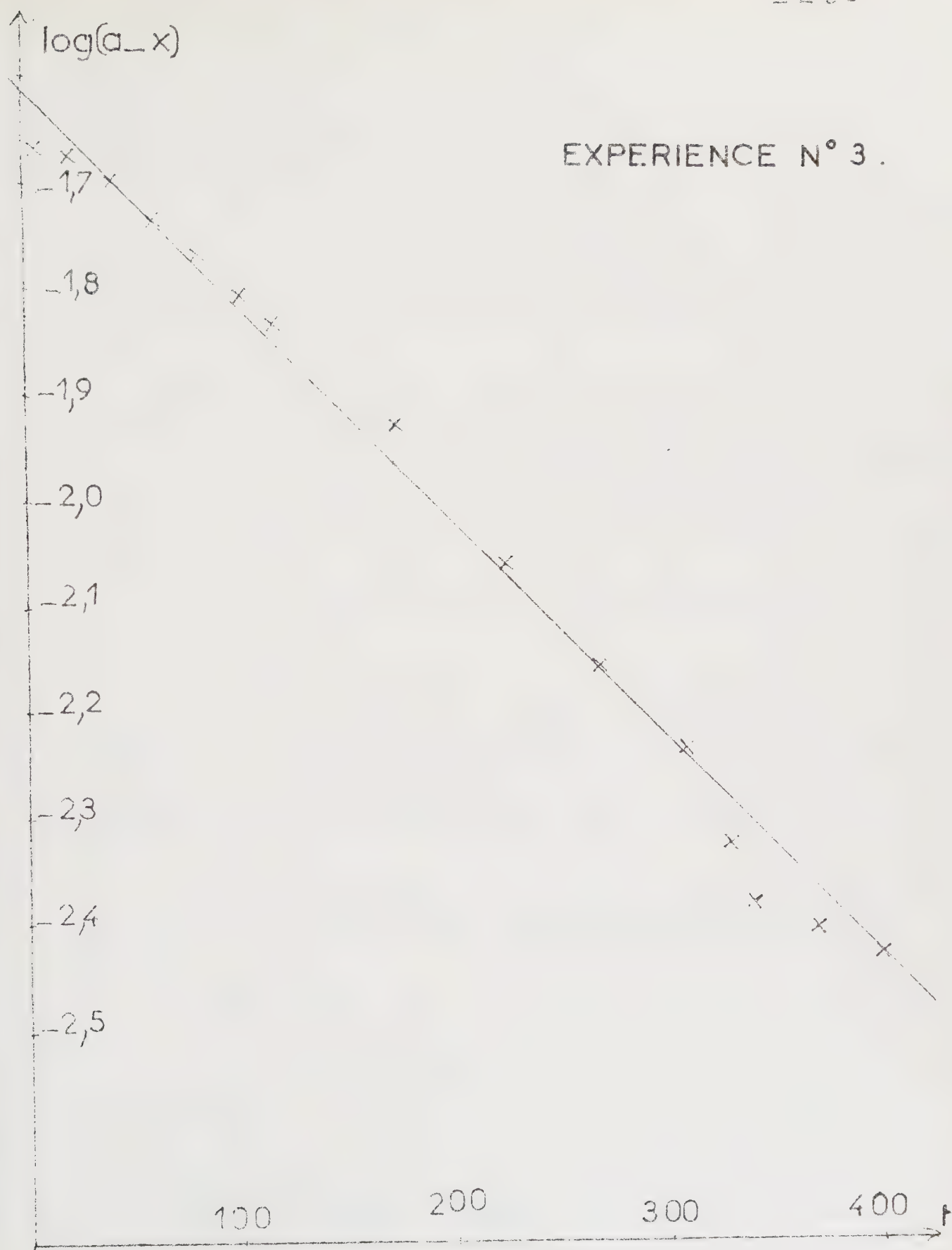
$$k_1^f = 7,35 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1} \quad (\text{au lieu de } 6,05 \text{ et } 7,10 \cdot 10^{-5} \text{ pour les expériences 1 et 2})$$

En solution saturée en acide, la loi de vitesse s'écrit donc :

$$\frac{dx}{dt} = k_1^f (a-x)$$

3) Cinétique en solution acide non saturée

Dans les expériences 1 et 2, on ne peut affirmer que les points $\log(a-x), t$ sont réellement alignés au début de la réaction.



En effet, le nombre de points est petit, et les premiers, comme c'est souvent le cas dans de telles mesures, sont sujets à caution. En réalité, tant que l'acide n'a pas précipité, les points $\log(a-x)$, t forment une courbe, ce qui veut dire que l'ordre de la réaction est alors supérieur à 1. Si les premiers points paraissent alignés, c'est seulement parce que la concentration en acide est encore très faible. La contribution de la réaction catalysée par les acides est alors trop peu importante pour être décelée.

A l'instant t où la solution est saturée, les points $\log(a-x)$, t deviennent alignés et la droite est tangente à la première courbe au point t .

Dans l'expérience 4, nous avons mesuré la disparition du peroxyde jusqu'à ce que les premiers cristaux d'acide sulfonique apparaissent. Nous allons essayer de voir sur cette expérience quelle est la loi cinétique convenable.

Une hypothèse simple est que la réaction soit du second ordre, avec une loi de la forme :

$$\frac{dx}{dt} = k_2 x (a-x) \quad (3)$$

où x est la concentration en acide à l'instant t puisque une molécule de peroxyde fournit une molécule d'acide.

La réaction serait induite par des traces d'acide, et la vitesse à l'origine serait très faible, ce qui n'est pas le cas.

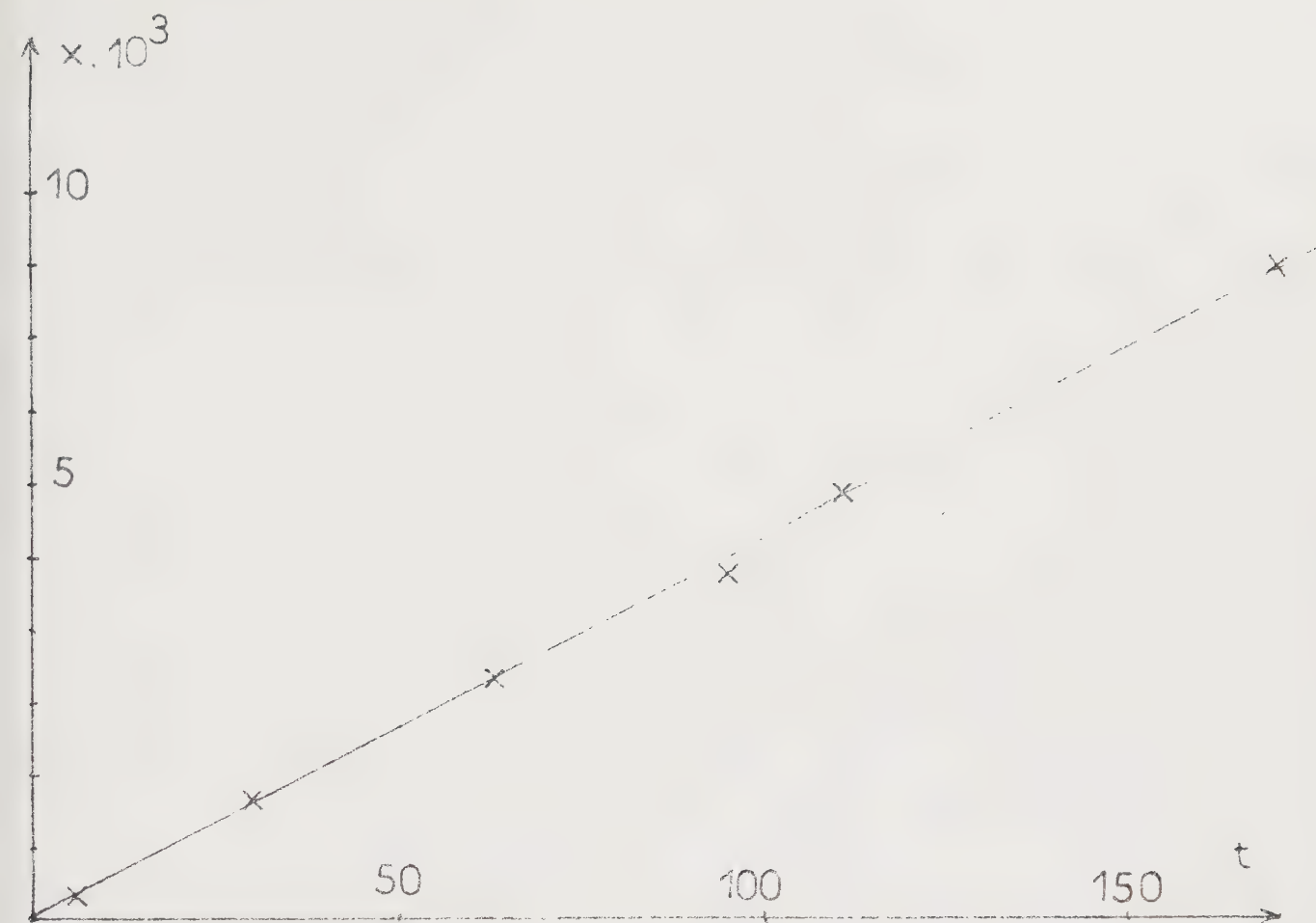
Nous avons ensuite supposé qu'il y avait deux réactions concurrentes, l'une du premier ordre, l'autre du second ordre et catalysée par l'acide formé.

On aurait alors :

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) + k_2 x (a-x) \quad (4)$$

d'où en intégrant :

$$\log \frac{\frac{k_1}{k_2} + x}{a-x} = \frac{k_1 + ak_2}{2,3} t + \log \frac{k_1}{ak_2} \quad (5)$$



EXPERIENCE N° 4 .

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons opéré de la façon suivante :

Nous avons porté les valeurs de x en fonction de t , et pour certaines valeurs de x , nous avons mesuré la pente de la tangente à la courbe (x, t) , c'est-à-dire $\frac{dx}{dt}$. En portant ces valeurs dans l'équation 4, nous obtenons un système d'équations linéaires à deux inconnues k_1 et k_2

$$V_1 = k_1(a-x_1) + k_2(a-x_1)x_1$$

$$V_2 = k_1(a-x_2) + k_2(a-x_2)x_2$$

.....

On trouve :

$$k_1 = (4,2 \pm 0,6) 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$$

$$k_2 = (4,7 \pm 0,8) 10^{-3} \text{ mole}^{-1} \text{ l. sec}^{-1}$$

Si nous portons ces valeurs de k_1 et k_2 dans l'équation (5), nous constatons que les points $(\log \frac{k_1/k_2 + x}{a - x}, t)$ sont alignés

Si nous appliquons la méthode des moindres carrés, nous trouvons :

$$\text{coefficient de corrélation : } r = 1,000$$

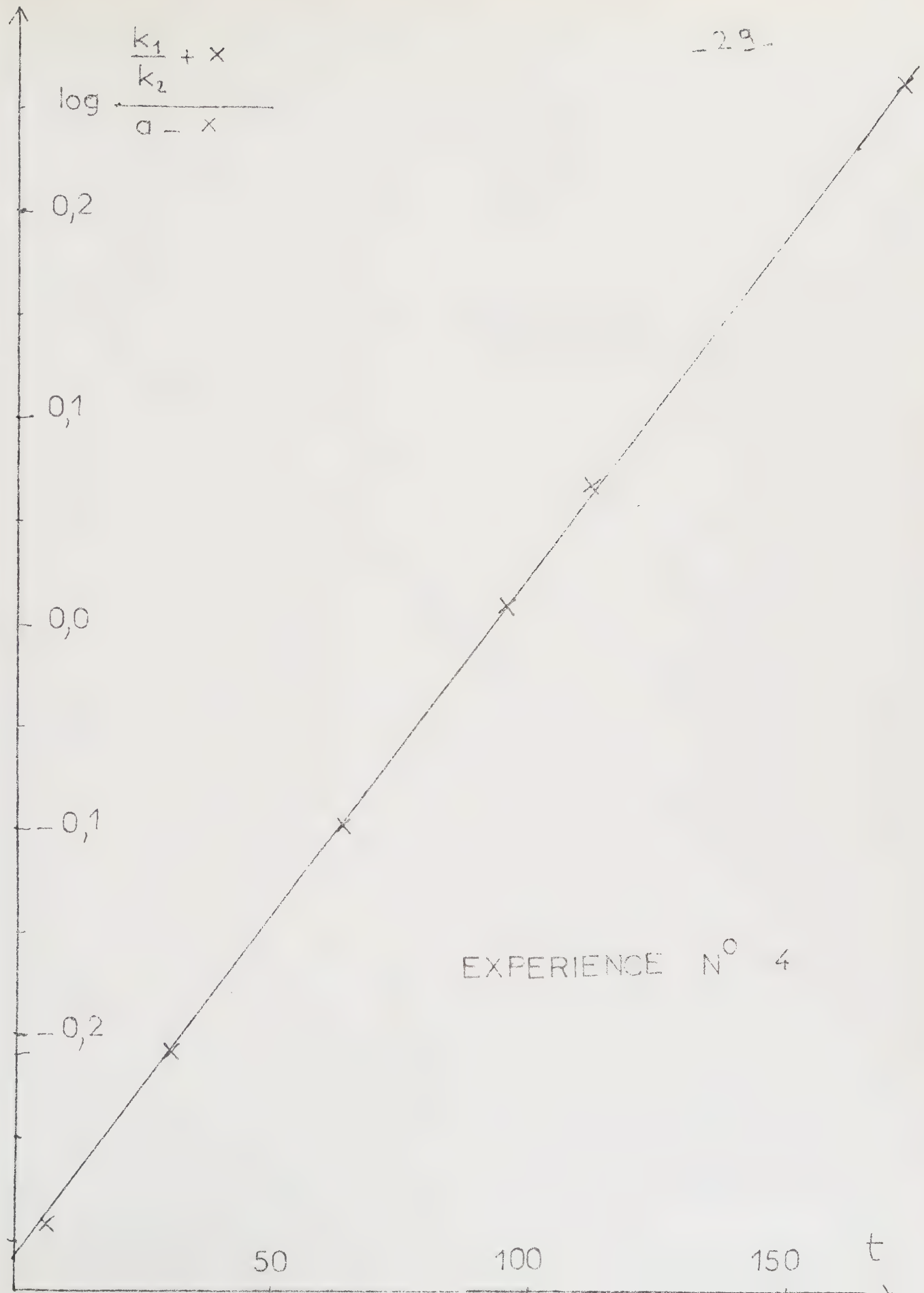
$$\text{déviati on standard : } s = 0,0024$$

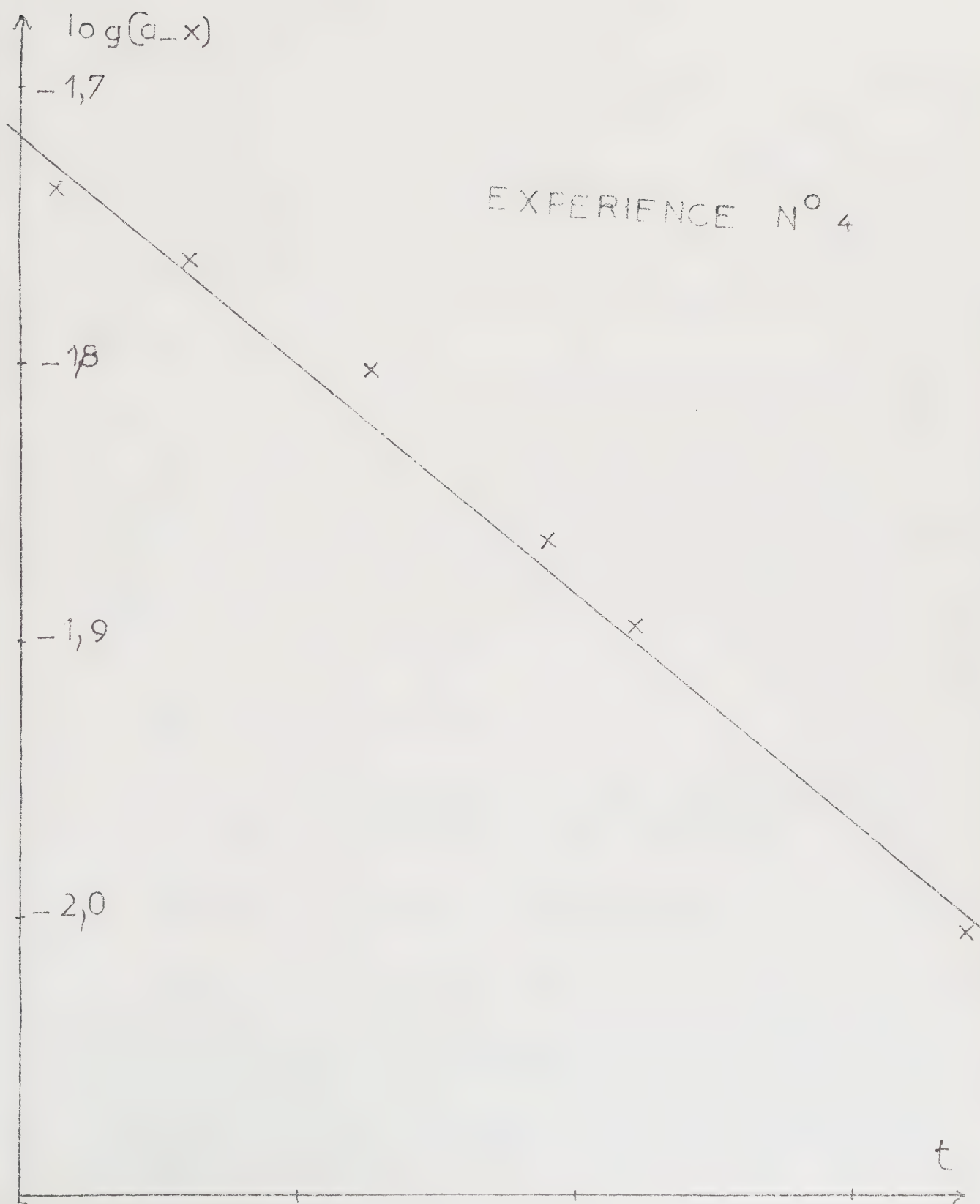
Si nous voulions appliquer à cette expérience une loi du premier ordre : $\log(a-x) = -\frac{k_1}{2,3}t + \log a$, la méthode des moindres carrés donnerait alors :

$$\text{coefficient de corrélation : } r = 0,995$$

$$\text{déviati on standard : } s = 0,0112$$

Une loi de vitesse du premier ordre peut donc paraître acceptable au début de la réaction, mais les expériences 1 et 2 montrent clairement qu'elle ne suffit pas à rendre compte de la totalité de la réaction. De plus, l'expérience 3 montre que la réaction est catalysée par les acides.





La loi que nous proposons, c'est-à-dire la juxtaposition d'une réaction du premier ordre et d'une réaction du second ordre semble en bon accord avec les faits expérimentaux.

Si nous comparons avec la loi $\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)$ le coefficient de corrélation passe de 0,995 à 1,000 et la déviation standard de 0,112 à 0,0024.

L'amélioration apportée est faible parce que la participation de la réaction du second ordre est elle-même faible, et que les moyens expérimentaux que nous avons employés ne sont pas suffisamment précis. Ceci est mis en évidence quand nous considérons dans l'expérience 4 la courbe $x = f(t)$.

On voit en effet que sa courbure est trop grande pour qu'on puisse mesurer $\frac{dx}{dt}$ de façon précise.

En réalité, on ne pourrait mesurer k_1 et k_2 avec précision, que si la concentration en acide de la solution pouvait être assez importante pour que le terme $k_2x(a-x)$ soit plus grand, et si on pouvait obtenir un plus grand nombre de points expérimentaux pour que la mesure de $\frac{dx}{dt}$ soit plus facile. Mais cela est impossible, à cause de la faible solubilité de l'acide dans le chloroforme qui nous impose de faire seulement un petit nombre de mesures, et de les faire au début de la réaction.

Dès lors, la précision du dosage n'est pas suffisante, pour donner autre chose que des valeurs approchées :

$$\frac{dx}{dt} = 4 \cdot 10^{-5}(a-x) + 5 \cdot 10^{-3}x(a-x)$$

La valeur de k_2 varie de 2 à $8 \cdot 10^{-3} \text{ mole}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{sec}^{-1}$ suivant les essais.

Après la précipitation de l'acide, la concentration C en acide de la solution est constante, et la loi de vitesse s'écrit :

$$\frac{dx'}{dt'} = k_1(a' - x') + k_2c(a' - x') \quad \text{ce qui conduit à :}$$

$$\log(a' - x') = -\frac{1}{2,3} (k_1 + ck_2)t' + \log a'$$

en prenant comme origine des temps l'instant où $x = c$, a' étant la concentration en peroxyde à cet instant et $a' - x'$ la concentration à l'instant t' .

La réaction est donc alors apparemment du premier ordre avec une constante de vitesse : $k' = k_1 + ck_2$

II - MESURE PRECISE DE k_1

La connaissance des valeurs approchées de k_1 et k_2 nous montre que dans certaines conditions, on pourra négliger la réaction du second ordre. Considérons en effet l'équation :

$$\begin{aligned}\frac{dx}{dt} &= 4 \cdot 10^{-5}(a-x) + 5 \cdot 10^{-3}x \cdot (a-x) \\ &= V_1 + V_2\end{aligned}$$

avec :

$$V_1 = k_1(a-x)$$

$$V_2 = k_2x(a-x)$$

Dans l'expérience 4 où la concentration initiale était forte, on a après 30 minutes :

$$V_1 = 6,8 \cdot 10^{-7}$$

et $V_2 = 1,36 \cdot 10^{-7}$

Les deux termes sont donc du même ordre.

Mais si la concentration initiale était par exemple de $2 \cdot 10^{-3}$ mole/l, on aurait :

	V_1	V_2
Après 10 % de décomposition	$7,2 \cdot 10^{-8}$	$0,18 \cdot 10^{-8}$
Après 25 % de décomposition	$6 \cdot 10^{-8}$	$0,37 \cdot 10^{-8}$

Dans ce cas, on peut négliger le second terme. Si donc, nous prenons une solution très diluée, au début de la réaction, nous pouvons considérer que la loi de vitesse sera, avec une approximation suffisante :

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)$$

Dans les expériences 5 et 6, les points $\log(a-x)$, t sont bien alignés, et on peut calculer la constante de vitesse du premier ordre :

$$k_1 = (2,98 \pm 0,05) \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$$

Connaissant k_1 , nous devrions pouvoir mesurer k_2 facilement. En effet, lorsque l'acide a précipité, si c est la concentration en acide de la solution, on a :

$$\log(a' - x') = -\frac{1}{2,3} (k_1 + ck_2) t' + \log a'$$

Mais là, encore, s'élève une difficulté. En effet, on ne peut déterminer avec précision l'instant où la solution est saturée en acide puisqu'on ne peut voir les cristaux que lorsqu'ils ont une certaine taille. La connaissance de cet instant ($t' = 0$) et des valeurs de a' et x' n'a qu'une importance relative puisqu'il s'agit de mesurer la pente d'une droite, mais elle nous aurait permis de connaître c puisque $c = x$ à l'instant $t' = 0$.

On peut connaître c en dosant l'acide en solution à la fin de la réaction, mais nous avons constaté que la solubilité de l'acide varie avec la concentration en peroxyde.

Nous devons donc prendre pour c une valeur moyenne, assez peu satisfaisante.

De plus, rien ne dit qu'il n'y a pas interaction entre les phases solides et liquides.

On peut aussi, comme dans l'expérience 3 prendre une solution saturée dès le départ, mais le problème est le même puisque la dissolution du peroxyde entraîne une plus grande solubilité de l'acide.

Même si nous connaissions de façon précise la valeur de c , le problème ne serait peut-être pas résolu.

En effet, ce ne sont vraisemblablement pas les molécules d'acide qui agissent mais les ions H^+ . L'acide sulfonique est en réalité sous forme de paires d'ions. La plus grande solubilité de l'acide quand on ajoute du peroxyde, est peut-être due au fait que les ions H^+ sont captés par le peroxyde, ce qui déplace l'équilibre de dissociation.

Il est très possible que la constante de dissociation de l'acide varie selon la nature et la quantité des corps en solution.

Pour toutes ces raisons, les valeurs de k_2 mesurées ainsi sont approchées, et la méthode n'est pas meilleure que la méthode directe.

III - REACTION DU PEROXYDE DE P-CHLOROBENZENESULFONYLE SUR LE BENZENE

On peut faire les mêmes observations que pour la réaction sur le chloroforme. On a également une loi de vitesse de la forme :

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) + k_2x.(a-x)$$

Dans les expériences 7, 8, et 9, nous avons mesuré la vitesse de la réaction à de faibles concentrations et au début de la réaction :

$$k_1 = (10,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$$

Dans l'expérience 10, nous avons opéré en milieu acide sulfonique saturé pour avoir au moins une valeur approchée de k_2 qui nous permette de voir si l'approximation que nous faisons dans la mesure de k_1 est justifiée. On trouve alors :

$$k_2 = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ mole}^{-1} \text{ l. sec}^{-1}$$

IV - DETERMINATION DES PARAMETRES D'ACTIVATION

On sait que la constante de vitesse d'une réaction est fonction de la température. La connaissance des constantes à plusieurs températures permet de calculer les variations d'enthalpie et d'entropie d'activation : $\Delta H^\ddagger$ et $\Delta S^\ddagger$

$$k_r = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}}$$

$$\text{ou, } \log k_r = \log \frac{k}{h} + \log T - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}$$

$$\frac{\Delta S^\ddagger}{R} = \log \frac{k_r}{T} - \log \frac{k}{h} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT}$$

En remplaçant les constantes par leurs valeurs et en passant aux logarithmes décimaux :

$$\frac{\Delta S^\ddagger}{4,576} = \log \frac{k_r}{T} - 10,3187 + \frac{\Delta H^\ddagger}{4,576 T}$$

Pour deux valeurs k_1 et k_2 mesurées à des températures T_1 et T_2 on a donc un système de deux équations à deux inconnues dont la résolution donne :

$$\Delta H^\ddagger = \frac{4,576 \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \times \log \frac{k_2 T_1}{k_1 T_2}$$

$$\Delta S^\ddagger = 4,576 \log \frac{k_1}{T_1} - 47,2183 + 4,576 \frac{T_2}{T_2 - T_1} \log \frac{k_2 T_1}{k_1 T_2}$$

Nous avons mesuré les paramètres d'activation de la réaction du premier ordre du peroxyde de p.chlorobenzènesulfonyle sur le chloroforme et sur le benzène :

- Réaction sur le chloroforme :

T°K	$k_1 \text{ sec}^{-1}$	exp. n°	$\Delta H^\ddagger$ kcal./mole	$\Delta S^\ddagger$ u.c.
298,3	$2,98 \cdot 10^{-}$	5,6	33 ± 5	30 ± 15
306,3	$9,61 \cdot 10^{-}$	11,12		
313,8	$4,83 \cdot 10^{-}$	13		

- Réaction sur le benzène

T°K	$k_1 \text{sec}^{-1}$	exp. n°	$\Delta H^\ddagger$ kcal./mole	$\Delta S^\ddagger$ u.e.
298,3	$1,0 \cdot 10^{-4}$	7,8,9	$21,0 \pm 1$	$-6,4 \pm 4$
306,3	$2,4 \cdot 10^{-4}$	14		
314,3	$6,4 \cdot 10^{-4}$	15		

Tableau récapitulatif pour le peroxyde p.chlorobenzènesulfonyle

Substrat	$k_1 \text{sec}^{-1}$ (à 25° C)	$\Delta H^\ddagger$ kcal/mole	$\Delta S^\ddagger$ u.e.
CHCl_3	$(2,98 \pm 0,05) 10^{-5}$	33 ± 5	30 ± 15
C_6H_6	$(10,1 \pm 0,4) 10^{-5}$	21 ± 1	$-6,4 \pm 4$

Réaction du second ordre

Substrat	$k_2 \text{mole}^{-1} \cdot \text{l. sec}^{-1}$
CHCl_3	$5 \cdot 10^{-3}$
C_6H_6	$2,6 \cdot 10^{-3}$

V - REACTION DES PEROXYDES DE : Benzènesulfonyle
o.chlorobenzènesulfonyle
p.bromobenzènesulfonyle
p.toluènesulfonyle

Pour ces peroxydes, nous nous sommes contentés de mesurer la constante de vitesse de la réaction du premier ordre.

Avec les trois premiers peroxydes, nous avons opéré comme avec le peroxyde de p.chlorobenzènesulfonyle à faible concentration et au début de la réaction.

Le cas du peroxyde de p.toluènesulfonyle est plus compliqué. En effet, ce peroxyde est de loin le plus réactif, de sorte qu'après 15 minutes il a déjà réagi à 50 %. On ne peut donc faire de mesures au début de la réaction. Comme de plus, l'acide p.toluènesulfonique est très peu soluble dans le chloroforme et dans le benzène, la solution est saturée après une dizaine de minutes, et les points $\log(a-x), t$ sont alignés. La pente de cette droite est $k_1 + ck_2$. Nous avons considéré que ck_2 était négligeable devant k_1 à cause de la faible valeur de c .

Nous avons pu vérifier que cette approximation était justifiée. En effet, pour chaque expérience nous avons tracé la courbe $x = f(t)$ dont nous avons mesuré la pente à l'origine.

Au temps $t = 0$, on a :

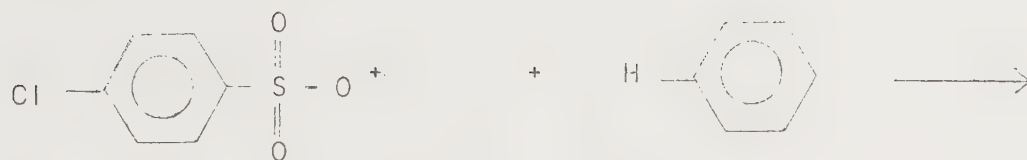
$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)$$

Cette méthode ne donnerait de bons résultats que si la courbe $x = f(t)$ était parfaitement déterminée. Cependant, les valeurs de k_1 ainsi calculées sont du même ordre que $k_1 + ck_2$ ce qui montre bien que ck_2 est négligeable devant k_1 .

Les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

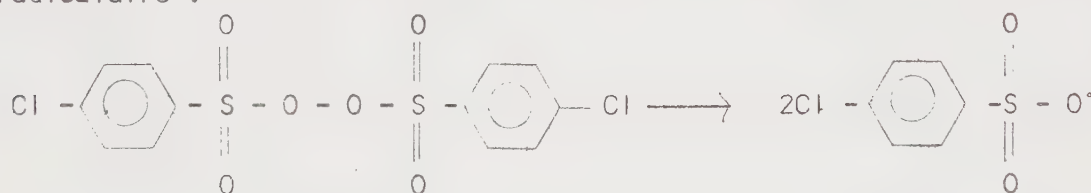


Substrat	X	$k_1 \text{ sec}^{-1}$	exp. n°
CHCl_3	p. CH_3	$(8,6 \pm 1,3) 10^{-4}$	31, 32, 33
CHCl_3	o. Cl	$(7,9 \pm 0,4) 10^{-5}$	16, 17, 18
CHCl_3	p. Br	$(3,2 \pm 0,2) 10^{-5}$	22, 23, 24
CHCl_3	p. Cl	$(2,98 \pm 0,05) 10^{-5}$	5, 6
CHCl_3	H	$(7,6 \pm 0,6) 10^{-6}$	28, 29, 30
C_6H_6	o. Cl	$(4,4 \pm 0,4) 10^{-4}$	19, 20, 21
C_6H_6	p. CH_3	$(2,7 \pm 0,2) 10^{-4}$	34, 35, 36
C_6H_6	p. Br	$(1,11 \pm 0,08) 10^{-4}$	25, 26, 27
C_6H_6	p. Cl	$(1,01 \pm 0,04) 10^{-4}$	7, 8, 9

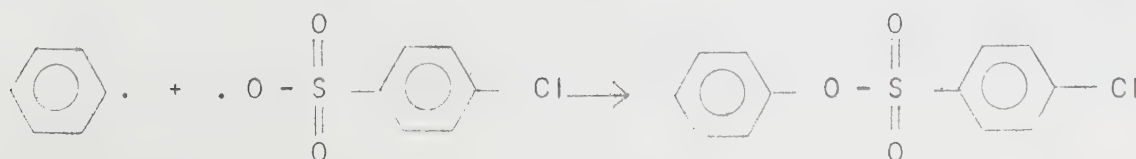
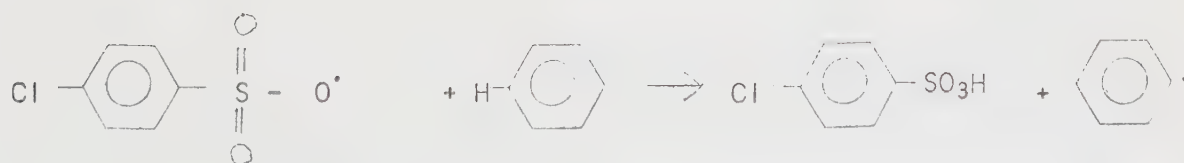


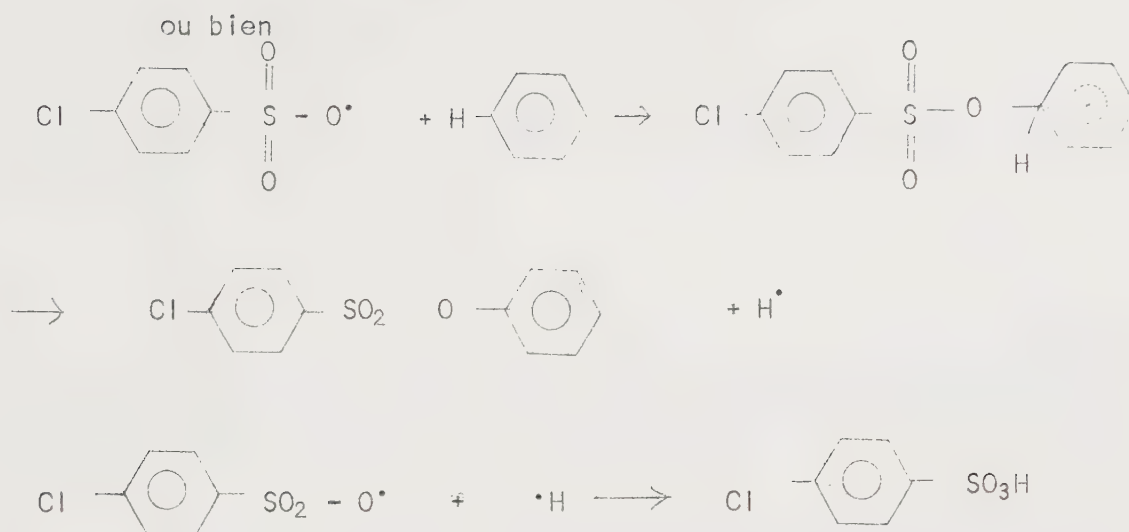
2) Réaction du premier ordre

Pour la réaction du premier ordre, on peut envisager un mécanisme radicalaire :

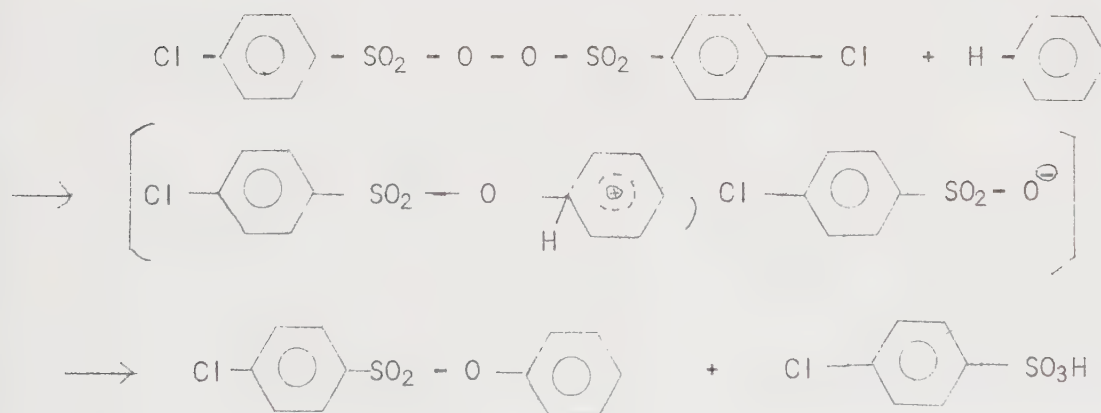


ensuite il y a deux possibilités :





On peut aussi envisager un mécanisme de substitution électrophile :



La nature des isomères obtenus dans la réaction sur le toluène nous donne une indication. En effet, dans le toluène, les atomes de carbone situés en ortho et en para du groupement méthyle sont enrichis en électrons. Donc, s'il y a attaque électrophile on obtiendra préférentiellement les isomères ortho et para. Il y a de nombreux exemples d'une telle sélectivité : citons la nitration du chlorobenzène par des ions NO_2^+ , et la réaction du dipercarbonate d'isopropyle en présence de chlorure d'aluminium (15).

Au contraire, quand la réaction se produit par l'intermédiaire de radicaux libres, on obtient toujours les trois isomères. Par exemple, HEY et ses collaborateurs (17) ont étudié la phénylation du toluène à l'aide de radicaux phényles obtenus à partir de peroxyde de benzoyle, et ils trouvent :

70,8 % de dérivé ortho
 23,4 % " " meta
 12,4 % " " para.

Nous avons vu que la réaction du peroxyde de p.chlorobenzène ne donne pas de quantité décelable d'isomère méta. On obtient 69 % d'isomère para pour 31 % d'ortho.

Ce résultat, en accord avec ceux de DANNLEY pour les peroxydes de nitrobenzènesulfonyle, semble prouver que la réaction du premier ordre a un caractère ionique.

Dans la réaction du peroxyde de méthanesulfonyle sur le toluène, HASZELDINE n'obtient que 6 % d'isomère meta pour 34 % d'ortho et 60 % de para. Pourtant, sans rejeter complètement l'hypothèse d'une réaction ionique, il pense que le mécanisme est plutôt radicalaire.

Les conclusions d'HASZELDINE sont surtout basées sur le fait que la présence de styrolène accélère la décomposition du peroxyde. Cependant, il est possible que la réaction soit différente en présence de styrolène. Les peroxydes d'arylsulfonyle sont aussi des catalyseurs de polymérisation.

Les paramètres d'activation que nous avons trouvés sont comparables à ceux d'HASZELDINE et de DANNLEY

Peroxyde	$\Delta H^\ddagger$ kcal/mole	$\Delta S^\ddagger$ u.e.	Ref.
p.chlorobenzène-sulfonyle	21 ± 1	$-6,4 \pm 4$	
m.nitrobenzène-sulfonyle	21,4	- 5,1	(14)
méthanesulfonyle	$22,5 \pm 0,7$	$-5,6 \pm 4$	(7)

II - REACTION SUR LE CHLOROFORME

Pour la réaction du deuxième ordre, nous pouvons faire la même remarque que précédemment, et dire que cette réaction est certainement du type ionique puisqu'elle est catalysée par les acides.

Pour la réaction du premier ordre, nous n'avons pas d'argument à présenter, si ce n'est que si la réaction est ionique dans un solvant aprotique comme le benzène, elle devrait l'être a fortiori dans un solvant protique comme le chloroforme.

Cet argument aurait plus de poids si les deux réactions étaient comparables. Mais les paramètres d'activation montrent le contraire. Nous trouvons en effet :

$$\begin{array}{ll} \Delta H^\ddagger = 33,1 \pm 5 \text{ kcal/mole au lieu de } 21,0 \text{ kcal/mole pour le benzène} \\ \Delta S^\ddagger = + 31 \pm 16 \text{ u.e.} & \text{" " de } -6,4 \text{ u.e. " " " " } \end{array}$$

Les valeurs de $\Delta H^\ddagger$ et de $\Delta S^\ddagger$ peuvent nous donner d'autres indications.

$\Delta H^\ddagger$ est plus grand dans le chloroforme que dans le benzène. Ceci peut être dû au fait que la liaison peroxydique est attaquée dans le cas du benzène, alors qu'elle se rompt spontanément dans le cas du chloroforme.

$\Delta S^\ddagger$ est positif dans le cas du chloroforme, ce qui veut dire que le nombre de degrés de liberté du complexe activé est supérieur à celui des réactants. Il ne se forme donc vraisemblablement pas de complexe du type π ou complexe de transfert de charge entre le peroxyde et le chloroforme. Le stade lent de la réaction est la formation d'ions ou de radicaux libres.

En conclusion, nous dirons que les peroxydes d'arylsulfonyle réagissent sur les carbures aromatiques pour donner des produits de substitution par un mécanisme qui est vraisemblablement ionique.

Dans le cas du chloroforme, il y a décomposition du peroxyde, et les ions ou les radicaux provenant de cette décomposition attaquent le chloroforme. La présence d'ions est prouvée par le fait que la réaction est partiellement catalysée par les acides.

Aucun argument ne permet d'écarter la participation de radicaux.

Nous avons également essayé sans succès d'obtenir des dérivés de substitution du camphre. Notre échec est peut-être dû au fait que nous opérons en solution dans le chloroforme ou dans le benzène. La réaction sur le carbone α cétonique du camphre était peut-être trop lente, et nous obtenions surtout les produits de substitution sur les solvants.

TROISIEME PARTIE

REACTIONS D'ADDITION

Notre objectif essentiel en commençant cette étude était d'obtenir des produits d'addition sur les oléfines.

Cette propriété des peroxydes d'arylsulfonyle était prévisible, d'une part à cause de leurs ressemblances avec les halogènes, et d'autre part parce que les peroxydes de benzoyle donnent aussi des réactions d'addition.

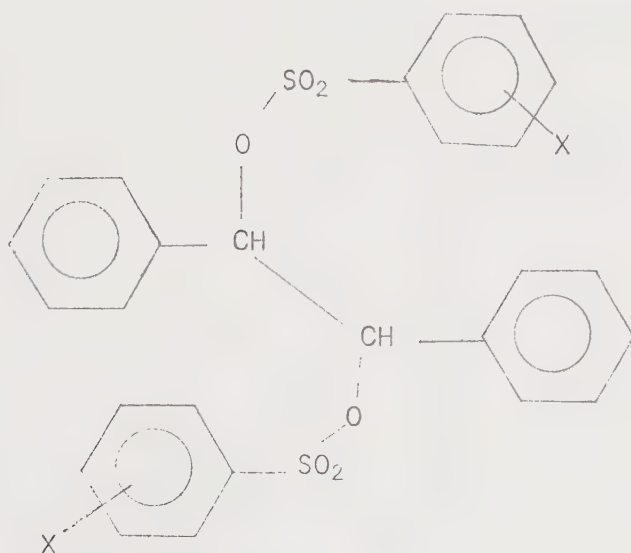
Nous avons étudié l'action des peroxydes sur le trans-stilbène, le nitrostilbène, le styrolène, et sur des composés à structure norbornylique.

CHAPITRE I

REACTIONS D'ADDITION SIMPLES

Ce sont les produits de cette réaction qui nous ont permis d'identifier sans équivoque les peroxydes préparés, dont l'instabilité interdisait les investigations habituelles.

Par réaction directe des peroxydes d'arylsulfonyle sur le trans-stilbène, nous avons obtenu les arylsulfonates d'hydrobenzoïne correspondants .



Avec :

- X = pCH₃
- pCl
- oCl
- pBr
- mNO₂

Nous avons aussi obtenu des produits d'addition avec le nitrostilbène et le styrolène.

I - CONDITIONS DE LA REACTION SUR LE TRANS-STILBENE

Nous avons d'abord fait cette étude dans le cas du peroxyde de p.toluènesulfonyl. Nous opérons toujours avec un excès de stilbène. Les rendements sont donc calculés par rapport à la quantité de peroxyde introduite.

- Influence de la concentration en peroxyde :

Avec une concentration de 30g/l dans le chloroforme, le rendement est de 1 % ;

Avec une concentration de 3g/l dans le chloroforme, le rendement est de 15 %.

- Influence du solvant et de la température :

Solvant	température	Rendement
CHCl ₃	0°	15 %
	60°	15 %
Benzène	5°	25 %
	80°	7 %
CH ₃ - SO - CH ₃ CH ₂ Cl ₂ CH ₂ Cl - CH ₂ Cl	température ambiante	0 %
éther	0°	2 %

Il faut donc opérer dans le benzène à froid et à grande dilution.

Ces résultats pourraient faire croire que le benzène est un solvant préférentiel pour la réaction d'addition. En réalité, c'est un résultat factice qui est dû aux conditions opératoires.

On dissout le peroxyde dans un solvant donné, et on ajoute lentement cette solution à une solution de stilbène dans le même solvant. Il se passe donc un certain temps avant qu'il y ait compétition entre le stilbène et le solvant, temps pendant lequel le peroxyde commence à réagir sur le solvant. Le rendement est donc meilleur dans le benzène parce que le peroxyde s'y décompose plus lentement. En réalité, si on tient compte des courbes de décomposition, on trouve :

- dans CHCl_3 $R = 40 \%$
- dans le benzène $R = 30 \%$

Dans le cas du peroxyde de p.chlorobenzènesulfonyle, nous dissolvons directement le peroxyde dans une solution de stilbène. Les résultats sont les suivants :

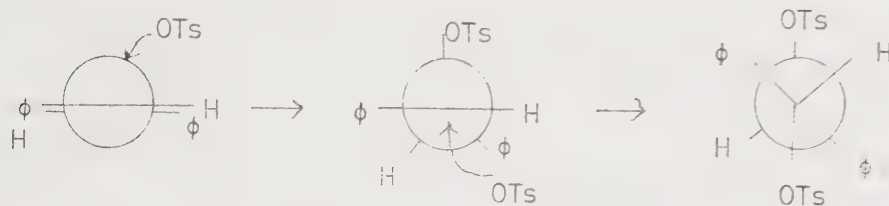
- <u>Dans le chloroforme à</u>	- 13° C	Rt = 27 %
	- 8° C	" 34 %
	0° C	" 29 %
	20° C	" 34 %
	61° C	" 27 %
- <u>Dans le benzène à</u>	5° C	Rt = 27 %
	20° C	" 28 %
	80° C	" 19 %

On peut donc indifféremment opérer dans le benzène ou le chloroforme et à la température ambiante.

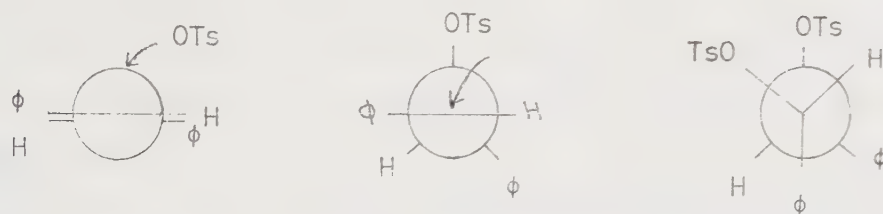
II ETUDE DE LA STEREOCHIMIE DES PRODUITS D'ADDITION AU STILBENE

Les diarylfulfonates d'hydrobenzofène ainsi obtenus possèdent deux carbones assymétriques adjacents. Il y a donc deux diastéréoisomères possibles, le thréo et l'érythro, ou plutôt, puisque la molécule est symétrique, le racémique et le méso.

Indépendamment de tout mécanisme ionique ou radicalaire, l'addition peut être cis ou trans. Utilisons les projections de NEWMANN :



Une trans-addition conduit au dérivé meso



Une cis-addition conduit au dérivé racémique.

Nous nous sommes donc efforcés d'étudier la stéréochimie des produits d'addition. La chromatographie en couche mince des ditosylates et des dip.chlorobenzènesulfonates obtenus, montre la présence de deux produits que nous avons pu isoler par recristallisation fractionnée dans l'acétone. Les spectres infra-rouge et les analyses de ces produits sont identiques entre eux et identiques à ceux du produit brut. On peut donc admettre que ce sont les deux diastéréoisomères meso et racémique.

1) Ditosylates d'hydrobenzoïne

Nous obtenons deux isomères A et B dont les points de fusion sont différents :

$$A : F_{(\text{dec.})} = 120 - 121^{\circ} \text{ C}$$

$$B : F_{(\text{dec})} = 137 - 138^{\circ} \text{ C}$$

D.Y. CURTIN et Y.G.HENDRICKSON (18) ont préparé le ditosylate de la méschydrobenzoïne, et ont trouvé un point de fusion : $F = 145,5^{\circ} \text{ C}$. La pureté de notre produit B n'est donc pas entièrement satisfaisante, mais il semble acquis que ce soit le dérivé meso.

On pouvait d'ailleurs s'y attendre: en effet, le dérivé méso a une symétrie plus grande que le dérivé racémique, l'arrangement des molécules dans le cristal sera donc plus facile, et le point de fusion plus élevé. GREENE (19) a montré pour les di m.bromobenzoyl-1,2 di p.méthoxyphényl-1,2 éthane, que le dérivé méso avait le plus haut point de fusion. Ceci est en accord avec un grand nombre d'observations sur les diols et diesters (20)

Les spectres de résonance magnétique nucléaire auraient pu confirmer ce résultat, car les constantes de couplage des protons portés par les carbones asymétriques sont généralement différentes pour deux diastéréoisomères.

Mais ici, les produits ont une masse moléculaire élevée (de l'ordre de 500g) et les solutions quand elles sont de concentration suffisante, sont trop visqueuses pour que les spectres présentent une structure fine.

Il est difficile de déterminer le pourcentage relatif des deux diastéréoisomères, car la cristallisation fractionnée ne permet pas de faire de mesures pondérales valables, et la chromatographie en couche mince est surtout une méthode qualitative. Cependant, le dérivé meso est nettement plus abondant.

2) Di p.chlorobenzènesulfonates d'hydrobenzoïne

Le mélange des di p.chlorobenzènesulfonates d'hydrobenzoïne a également été traité par recristallisation fractionnée dans l'acétone, mais nous n'avons pu opérer une séparation totale, de sorte que les points de fusion ne sont pas différenciés. Cependant, nous pouvons voir en chromatographie sur couche mince que nous avons obtenu des fractions enrichies en deux produits différents :

Fraction



La fraction 1 a été encore recristallisée dans le nitroéthane, sans qu'on puisse l'obtenir absolument pure. Les spectres infra-rouge et les analyses des fractions 1 et 5 sont identiques, ce sont bien les deux diastéroisomères attendus.

$$F_{1(\text{dec})} = 118 - 119^{\circ} \text{ C}$$

$$F_{5(\text{dec})} = 118 - 120^{\circ} \text{ C}$$

$$F_{15(\text{dec})} = 116 - 120^{\circ} \text{ C}$$

D'autre part, la chromatographie du produit brut montre que l'un des isomères est plus abondant, et par analogie avec les ditosylates d'hydrobenzoïne, nous pensons qu'il s'agit du dérivé méso.

3) Dimétanitrobenzènesulfonates d'hydrobenzoïne

Nous n'avons pas pu dans ce cas discerner deux diastéréoisomères en chromatographie sur couche mince, mais une différence de solubilité dans le chloroforme nous a permis de séparer deux produits A et B :

$$A : F_{(\text{dec})} = 140 - 145^{\circ} \text{ C}$$

$$B : F_{(\text{dec})} = 181^{\circ} \text{ C}$$

A et B sont bien deux diastéréoisomères, car l'analyse et les spectres infra-rouge sont identiques.

III - DISCUSSION

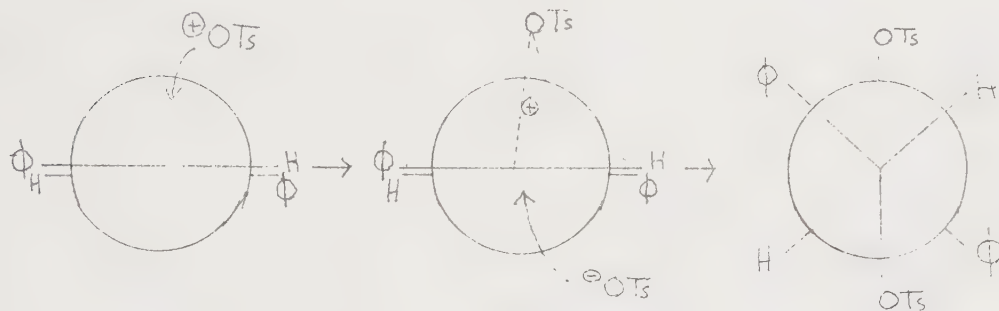
La conclusion que nous pouvons tirer des observations précédentes est que la réaction n'est pas stéréospécifique.

Nous allons envisager les divers mécanismes possibles :

1) Réaction à caractère ionique :

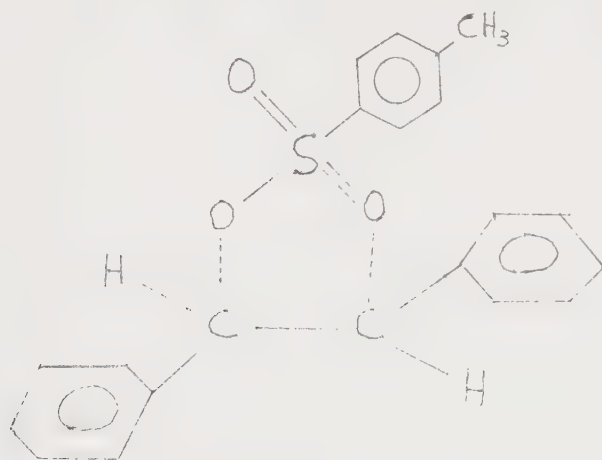
Mécanisme I_a

On pourrait penser à un mécanisme analogue à celui de l'addition du brome sur les éthyléniques :



Mécanisme I_b

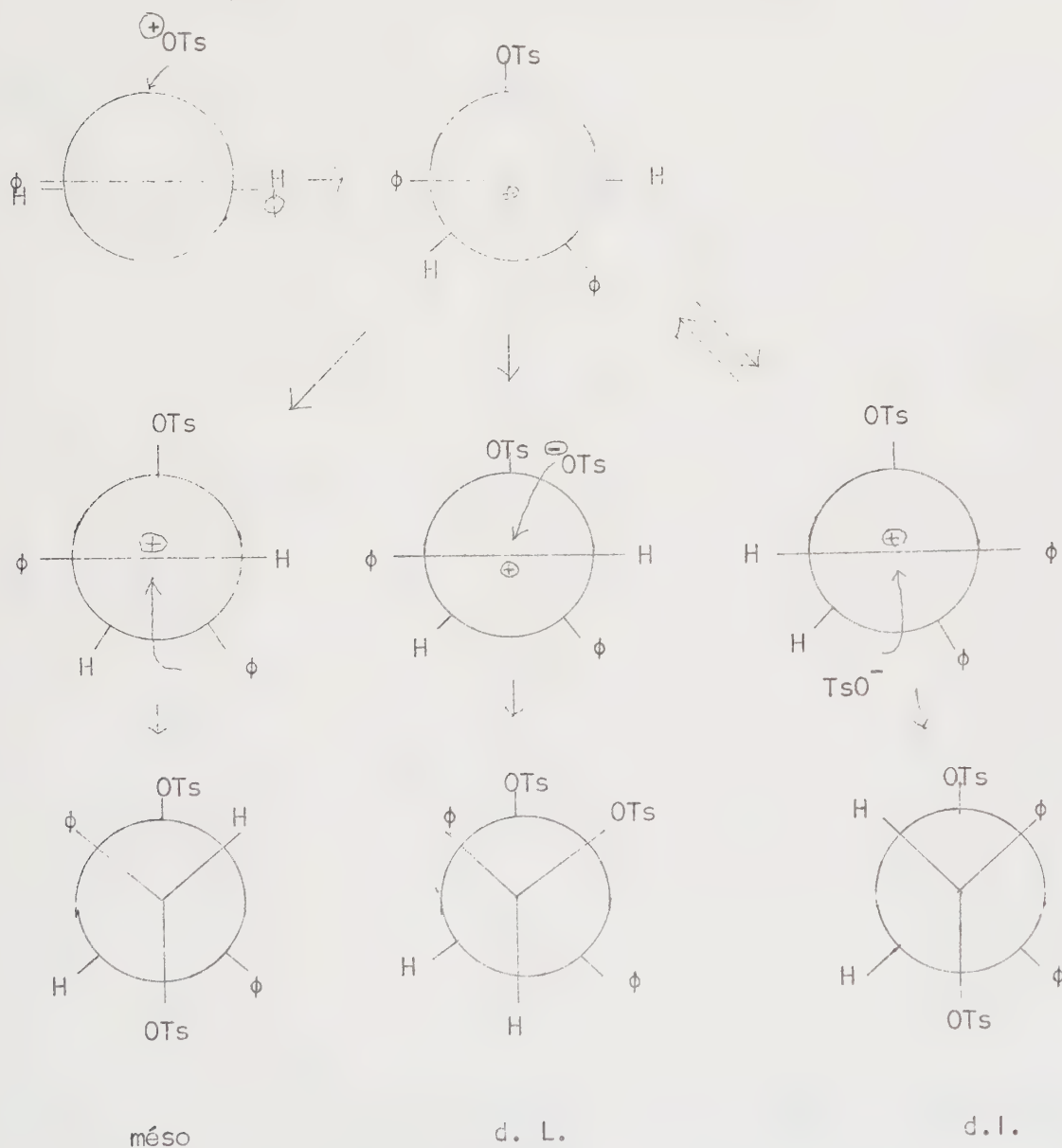
On pourrait aussi avoir un ion ponté du type :



Dans ces deux cas, OTs^- attaquera en position trans par rapport à l'ion ponté, de sorte qu'on obtiendra le dérivé méso.

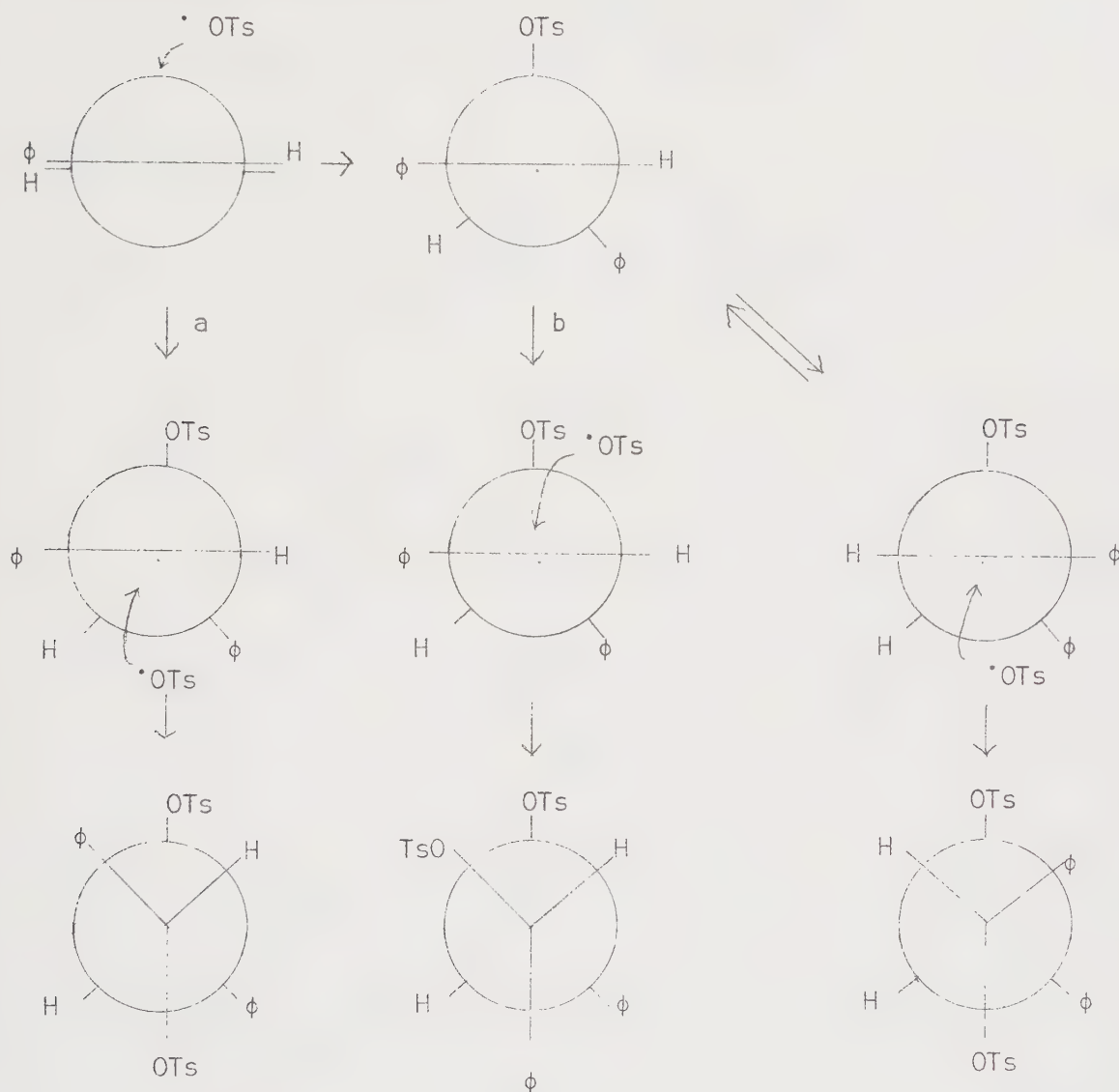
Mécanisme I_c

On peut aussi avoir formation d'un carbocation non ponté, de sorte que l'on pourra obtenir les deux diastéréoisomères.



La formation du dérivé méso serait prépondérante, car pour obtenir le dérivé d.l., il faut ou bien que $\sim OTs$ attaque en position cis par rapport au premier groupement OTs , ou bien qu'il y ait passage d'une forme ionique à une autre beaucoup plus encombrée.

2) Réaction radicalaire :



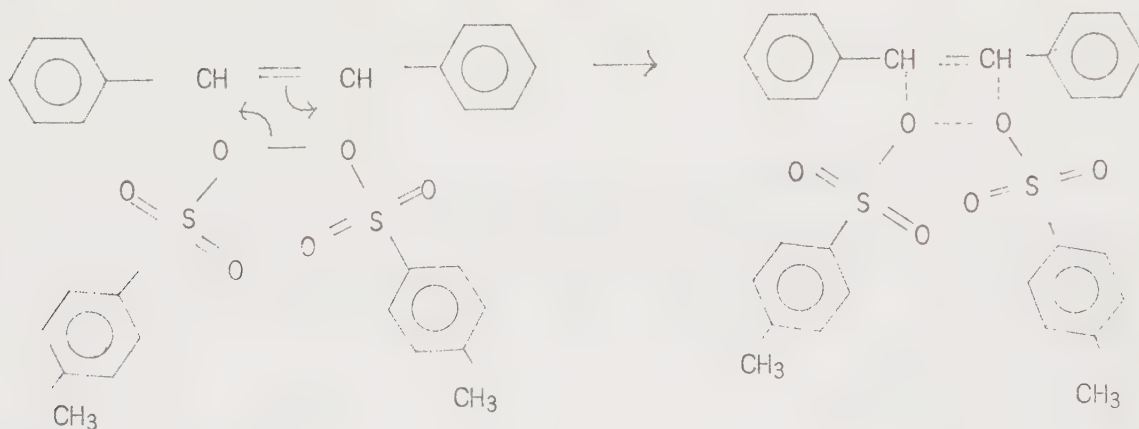
Le mécanisme 2a. conduirait au dérivé méso. Le mécanisme 2b nous donnerait le dérivé racémique, mais l'attaque du radical $\text{OTs}^\bullet$ en position cis est fortement gênée par la présence de l'autre groupement OTs . Néanmoins, elle est beaucoup moins invraisemblable que dans le cas du mécanisme ionique, où la présence de l'ion ponté semble interdire toute approche de l'ion $\text{OTs}^\ominus$ en position cis.

Le mécanisme 2c qui conduirait aussi au dérivé d.l. est également possible. Ce mécanisme fait apparaître un équilibre entre deux formes radicalaires, équilibre qui sera fortement déplacé vers la gauche à cause des effets stériques.

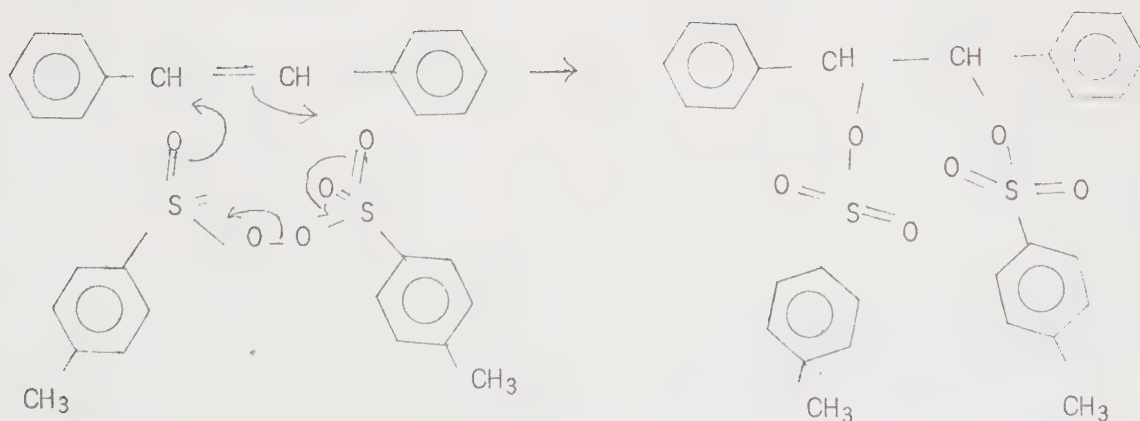
3) Réaction directe

On peut enfin envisager une réaction directe à mécanisme concerté entre le stilbène et le peroxyde. Deux possibilités :

a)



b)

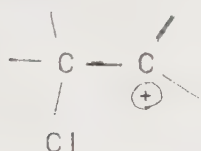


Le mécanisme 3 conduit donc exclusivement au dérivé racémique.

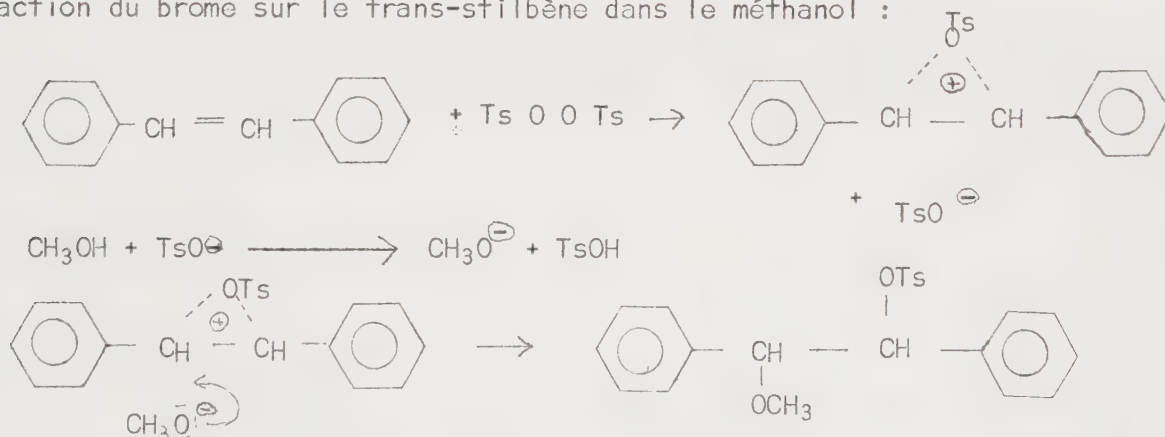
L'hypothèse d'une réaction ionique est d'autant plus vraisemblable que dans les réactions de substitution, les peroxydes d'arylsulfonyle réagissent au moins partiellement par fission hétérolytique de la liaison O - O. Notons que l'addition ionique du brome au stilbène n'est pas non plus stéréospécifique.

On admet qu'il se forme un carbonium classique non ponté qui peut subir une rotation autour de la liaison $\phi \text{CHCl} - \overset{+}{\text{C}}\text{H}\phi$ (21)

De même, dans l'addition d'acide hypochloreux aux olélines, P. BAL-LINGER et P.B.D. DE LA MARE (22) pensent que l'intermédiaire est



Nous avons essayé de montrer que le mécanisme était ionique : en particulier, nous avons fait la réaction en milieu alcoolique : nous pensions avoir une réaction analogue à celle que BARTLETT (23) a obtenu par action du brome sur le trans-stilbène dans le méthanol :



On aurait pu aussi avoir $\text{TsO}^\bullet + \text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{O}^\bullet + \text{TsOH}$, et un mécanisme radicalaire, mais l'étude des produits obtenus avec des stilbènes substitués nous aurait donné une indication.

En fait nous n'avons jamais pu obtenir un tel produit d'addition. Mais c'est là, un résultat négatif qui ne peut suffire à écarter le mécanisme I.

Le mécanisme 2 est également à considérer, d'une part parce qu'il est connu que les peroxydes produisent des radicaux libres, et d'autre part parce qu'il pourrait effectivement donner les deux diastéréoisomères.

Cependant, la présence dans le milieu de piègeurs de radicaux comme le diterbutylphénol ou le radical "galvinoxyl" n'amène pas d'abais-



"radical galvinoxyl"

sement notable du rendement, mais nous n'avons pas étudié dans ce cas l'efficacité de ces piègeurs qui d'ailleurs est

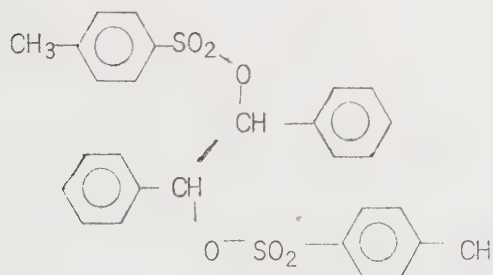
surtout grande dans le cas de réactions radicalaires en chaîne.

Le schéma 3a a été proposé par GREENE (19) dans la réaction d'addition du peroxyde de benzoyle au stilbène.

Le schéma 3b nous a été suggéré par DANNLEY (11). Ce mécanisme est le seul qui conduise de façon sûre au dérivé racémique. Mais, si sa participation était importante, on ne voit pas pourquoi le rendement serait tellement diminué en milieu très concentré.

L'emploi du cis-stilbène aurait pu nous donner des indications, mais celui-ci s'isomérise très rapidement en trans-stilbène dans les conditions de la réaction.

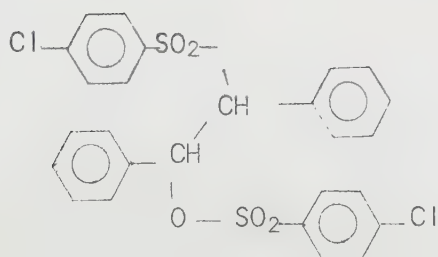
IV - PRODUITS OBTENUS



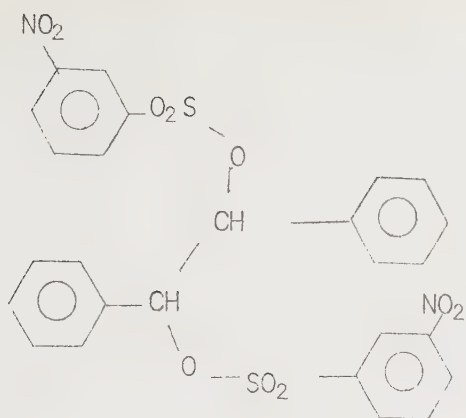
méso $F_{(dec)} = 137 - 138^{\circ} C$

d.l. $F_{(dec)} = 120 - 121^{\circ} C$

méso $F_{(dec)} = 118 - 120^{\circ} C$

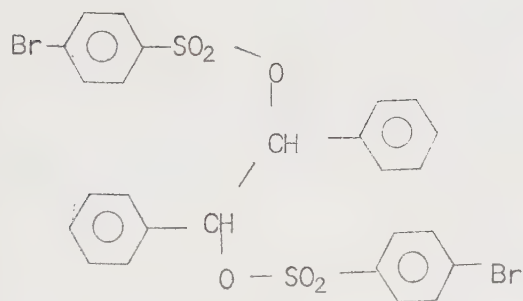


d.l. $F_{(dec)} = 118 - 119^{\circ} C$



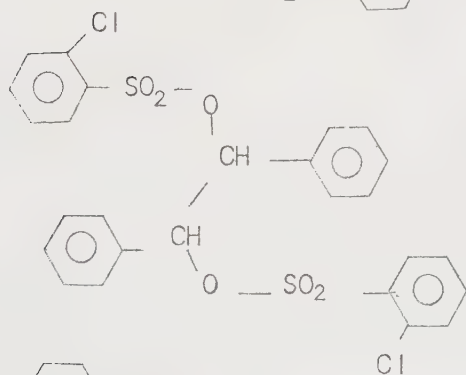
méso $F_{(dec)} = 181^{\circ} C$

d.l. $F_{(dec)} = 140 - 145^{\circ} C$



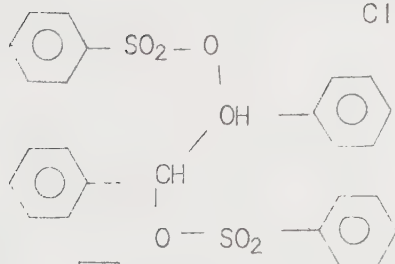
méso
+ $F_{(dec)} = 135^{\circ} C$

d.l.



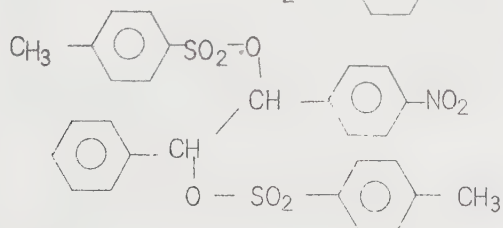
méso
+ $F_{(dec)} = 104 - 105^{\circ} C$

d.l.



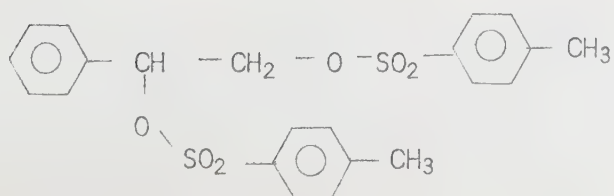
méso
+ $F_{(dec)} = 124^{\circ} C$

d.l.



méso
+ $F_{(dec)} = 184 - 185^{\circ} C$

d.l.



$F_{(dec)} = 116 - 117^{\circ} C$

CHAPITRE II

REACTIONS D'ADDITION AVEC TRANSPOSITION

Nous avons étudié les réactions d'addition des peroxydes d'arylsulfonyle avec diverses oléfines. Nous n'avons pu isoler des produits d'addition avec le cyclohexène, le méthyl-1 cyclopentène, la Δ_2 andros-ténone et l'acide cinnamique.

Nous avons donc essayé des oléfines dont la réactivité est habituellement très grande, en premier lieu le bicyclo [2.2.1] heptène.

Nous avons observé des phénomènes de transposition au cours de la réaction de peroxydes d'arylsulfonyle sur le bicyclo [2.2.1] heptène ou norbornène :



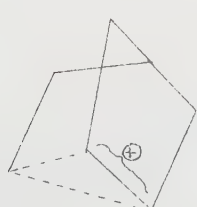
La chimie des dérivés du bicyclo [2.2.1] heptane a été abondamment étudiée au cours des quinze dernières années.

Lorsqu'il se forme un carbocation en position 2, soit au cours de solvolyses d'halogénures ou de tosylates, soit au cours de certaines réactions d'addition, on observe généralement une transposition ou réarrangement de WAGNER - MERWEIN. Par exemple dans l'acetolyse de tosylate de norbornanol : 2 exo



Deux théories sont en présence :

- Ou bien, il y a formation, non pas d'un cation en 2, mais d'un ion non classique :



de sorte qu'un réactif nucléophile attaquera soit en 2, soit en 1.

- Ou bien on admet qu'il y a un équilibre entre deux ions classiques :



Dans une première partie, nous avons résumé les résultats de la littérature.

Dans une seconde partie, nous présentons les résultats que nous avons obtenus dans la réaction de peroxydes d'arylsulfonyle sur le norbornène.

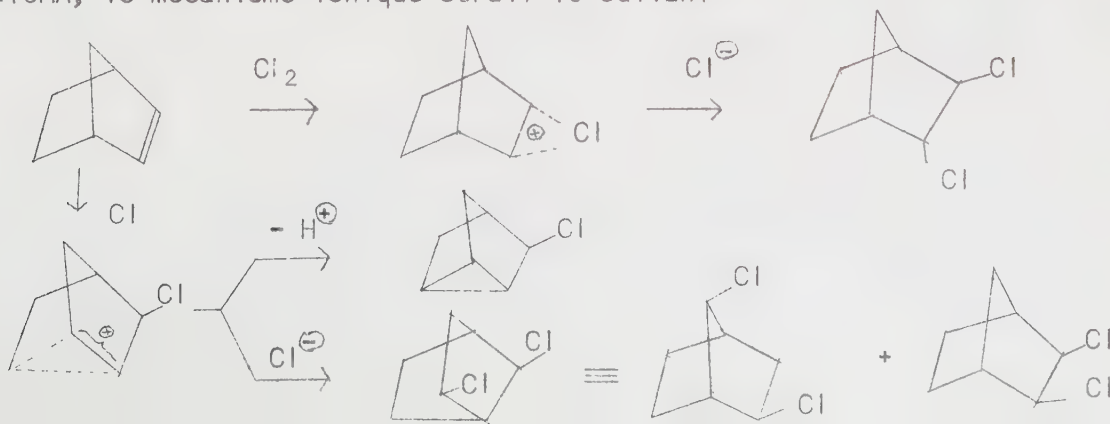
Dans une troisième partie, nous présentons les résultats de la réaction des peroxydes d'arylsulfonyle sur le norbornadiène (bicyclo [2.2.1] heptadiène)

I - REACTIONS D'ADDITION AU NORBORNENE

On trouve de très nombreux résultats dans la littérature. Certains réactifs s'additionnent par un mécanisme ionique : c'est le cas du brome (24), (25), des peracides (26), des halogénures de sulfényle aromatiques (27), (28), (29) des alcools (30), des sels mercuriques (31), de l'acide bromhydrique (32), de l'acide acétique (33).

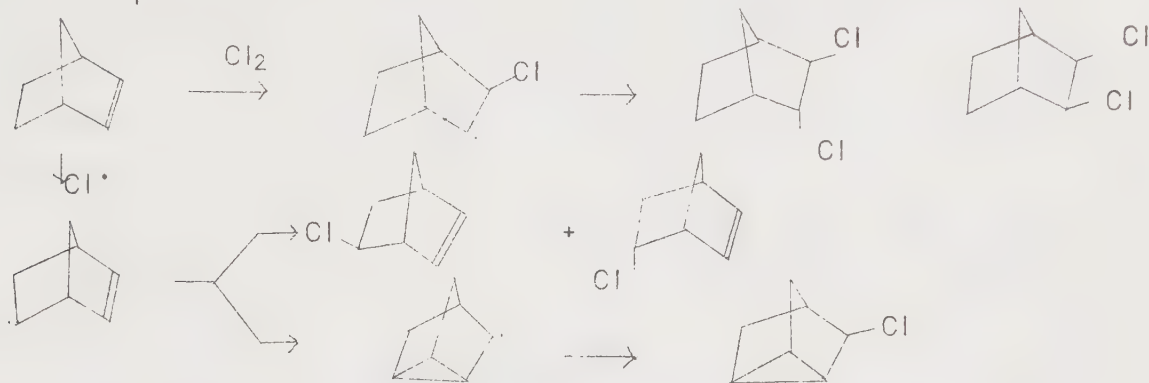
M.L. PCNTSMA (34) a étudié l'addition du chlore en milieu non polaire :

Le chlore réagit à la fois par un mécanisme radicalaire et ionique. D'après PCNTSMA, le mécanisme ionique serait le suivant :

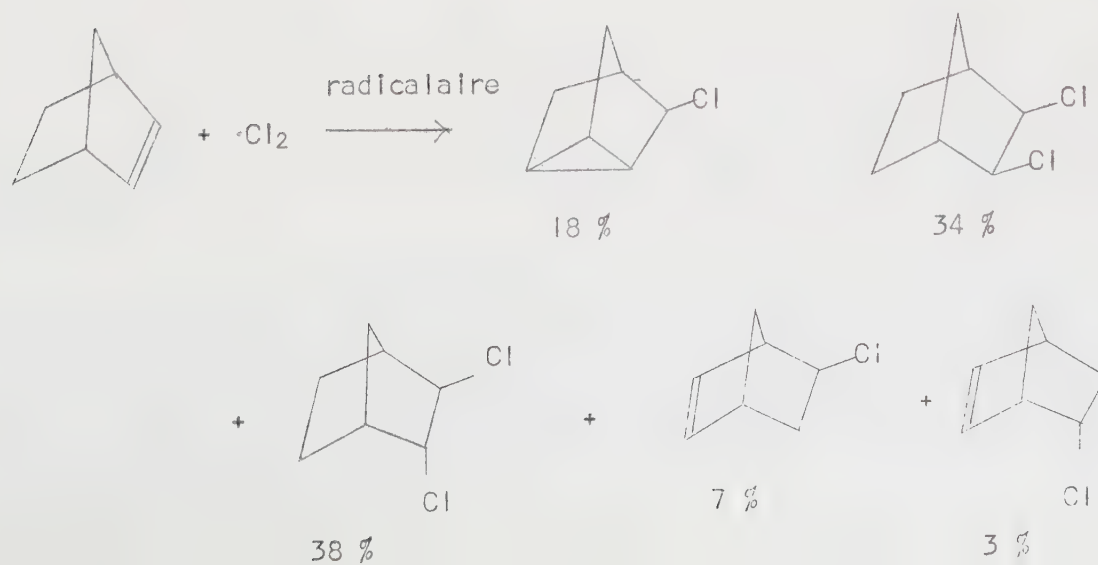
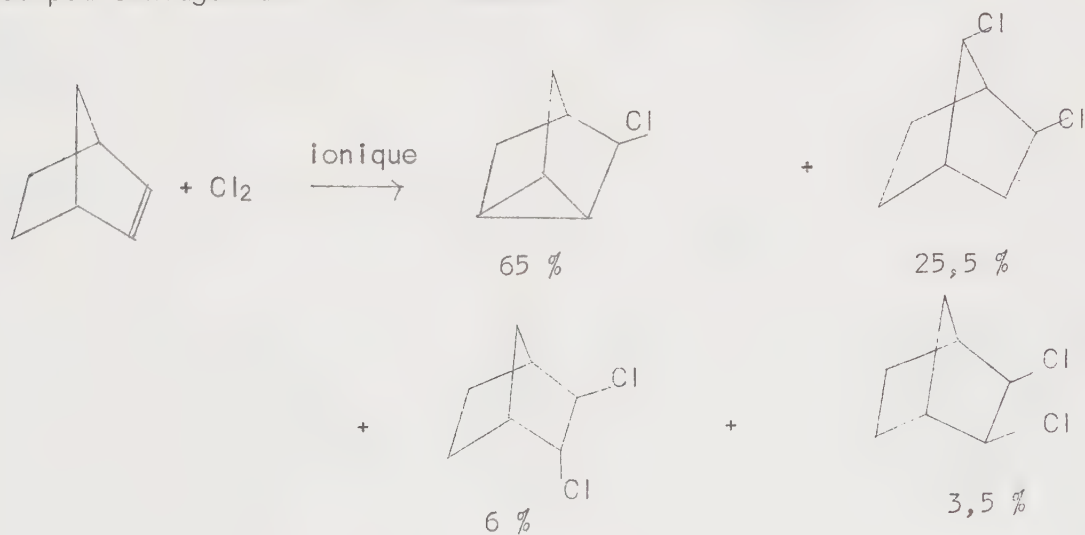


Le mécanisme ionique conduit donc à la formation de dérivé 2.7, et de dérivé nortricyclique.

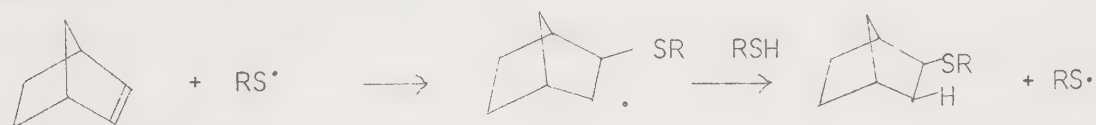
Le mécanisme radicalaire conduit en particulier à la formation d'un radical en position 6. On obtient alors des dérivés de substitution



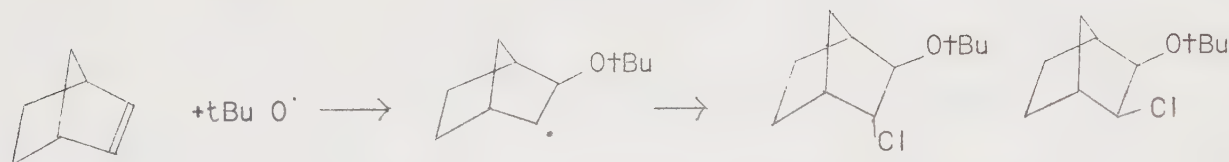
Les pourcentages des divers isomères sont les suivants :



PONTSMA n'a pas pu réaliser des réactions purement ioniques ou radicalaires. Il n'a pu que favoriser l'une ou l'autre, en ajoutant dans le milieu des promoteurs ou des inhibiteurs de radicaux. Les pourcentages qu'il donne sont donc calculés dans l'hypothèse que le produit d'addition 2-7 ne provient que de la réaction ionique. Cette hypothèse est fondée sur le fait que la plupart des réactions à caractère radicalaire ne donnent pas lieu à transposition. Citons l'addition radicalaire de THIOLS (32).



l'addition d'hypochlorite de t.butyle (33)



On obtient aussi :



l'addition de brome (38), de thiophénols (30), (40) des halogénures de sulfonyle aromatique (41), d'acétone (42) d'acide bromhydrique (43)

Le résultat important qui se dégage de la littérature est qu'on n'observe pas de transposition dans le cas de réaction d'addition à caractère radicalaire

II - REACTION DES PEROXYDES D'ARYLSULFONYLE SUR LE NORBORNENE

Nous avons fait réagir les peroxydes de p.toluènesulfonyle, p. chlorobenzènesulfonyle et m.nitrobenzènesulfonyle sur le norbornène dans le chloroforme.

Dans ces trois expériences, il se forme, en plus de l'acide sulfonique correspondant sept ou huit produits, dont deux, en quantités suffisamment importantes ont pu être séparés et identifiés dans le cas des peroxydes de p.chlorobenzènesulfonyle et m.nitrobenzènesulfonyle par chromatographie sur colonne.

Les rendements et les quantités relatives des différents produits sont identiques pour ces deux peroxydes, et nous avons constaté que les produits qui se comportaient de la même manière en chromatographie sur couche mince, et que nous avons obtenus dans les mêmes fractions de la chromatographie sur colonne avaient la même structure (aux substituants près)

Nous allons donc étudier ces deux composés dans le cas général le substituant pouvant être mNO_2 ou pCl .
Les spectres I.R. et R.M.N. sont très proches.

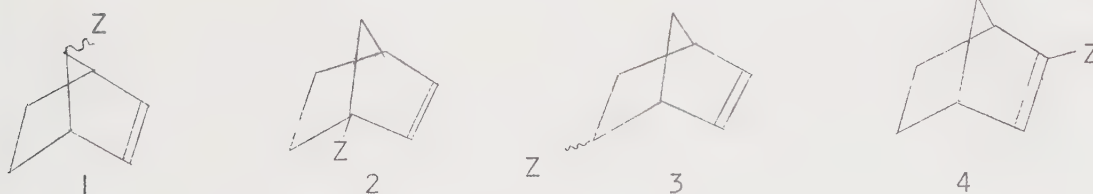
1) Produit A

Le produit A est obtenu pur avec un rendement par rapport au peroxyde qui est au mieux de 28 %.

Le spectre I.R. montre les bandes d'absorption caractéristiques des groupements $-\text{O}-\text{SO}_2-$ et $\text{C}=\text{C}$

L'analyse élémentaire correspond à la formule brute $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{SO}_3\text{X}$ où X est NO_2 ou Cl suivant le peroxyde utilisé.

On peut donc avancer les quatre formules suivantes :



Le spectre de résonance magnétique nucléaire est représenté fig 1

La courbe intégrale confirme que le produit A ne contient qu'un seul groupement $-\text{O}-\text{SO}_2-$  car si nous prenons pour base les protons aromatiques, nous trouvons bien 13 protons, ce qui est compatible avec les résultats de l'analyse élémentaire.

Les valeurs des déplacements chimiques nous permettent d'interpréter le spectre :

Signal A : au-delà de 450 c.p.s. : 4 protons aromatiques.

Signal B : vers 350 c.p.s. : 2 protons éthyléniques, ce qui exclut la formule 4.

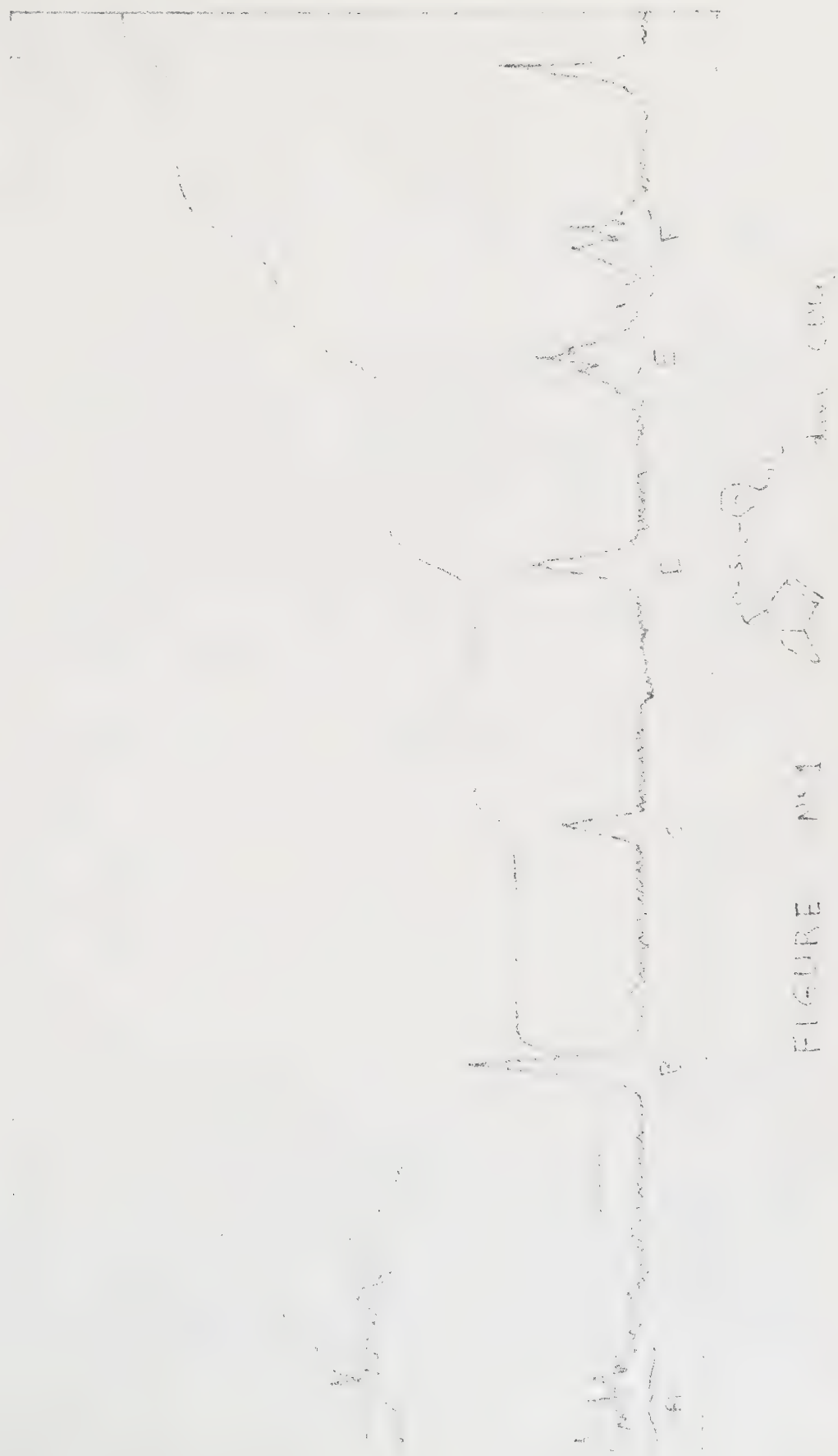


FIGURE No. 1

Geological map of the valley of the river...

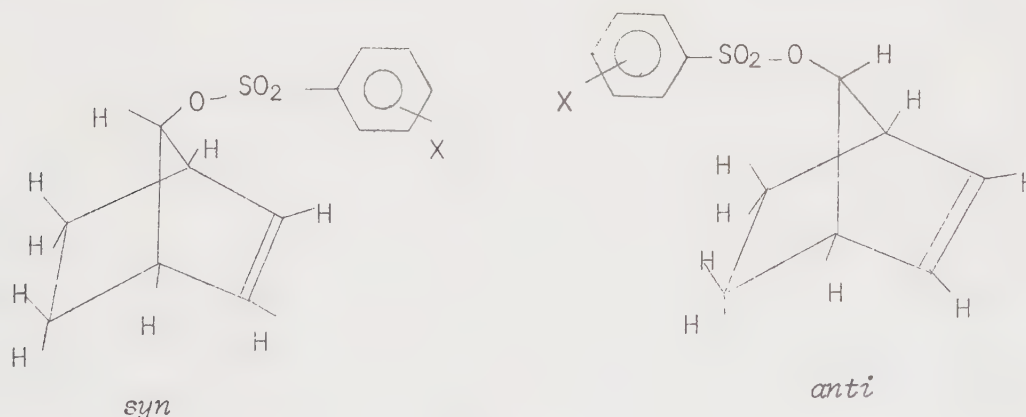
Signal C : vers 270 c.p.s. : 1 proton adjacent au groupement $-O-SO_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ ce qui exclut les formules 2 et 4.

Signal D : vers 175 c.p.s. : 2 protons en 1 et 4 qui sont toujours déblindés dans les composés du norbornane.

Signaux E et F : vers 100 et 60 c.p.s. : protons 5 et 6 en position exo et endo dans la formule 1 ou aux protons 5 et 7 dans la formule 3.

E.I. SNYDER et FRAUZUS (44) ont étudié les spectres R.M.N. des acétates de 7 norbornényle et la parfaite concordance dans la position et la forme des signaux avec le spectre du produit A (figure 2) nous conduit à penser que nous avons obtenu des arylsulfonates de 7 norbornényle. Nous verrons plus loin que ceci est confirmé par l'étude des dérivés obtenus avec le norbornène deutéré en position 2 et 3.

Il y a deux isomères possibles : l'isomère *syn* si le groupement $-O-SO_2-\phi$ est du côté de la double liaison éthylénique, l'isomère *anti* s'il est du côté opposé.



Dans l'isomère *anti*, les protons en 2 et 3 forment avec les protons en 1 et 4 un système A_2X_2 dégénéré. Le spectre R.M.N. présentera donc un triplet pour les protons éthyléniques.

Le spectre de résonance magnétique nucléaire fait avec le chloroforme comme solvant, ne livre pas la structure fine des signaux, mais dans le benzène on observe pour le signal B correspondant aux protons éthyléniques, un sextuplet, et pour le signal C correspondant au proton adjacent au groupe $-O-SO_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ au moins 7 pics (figure 3).

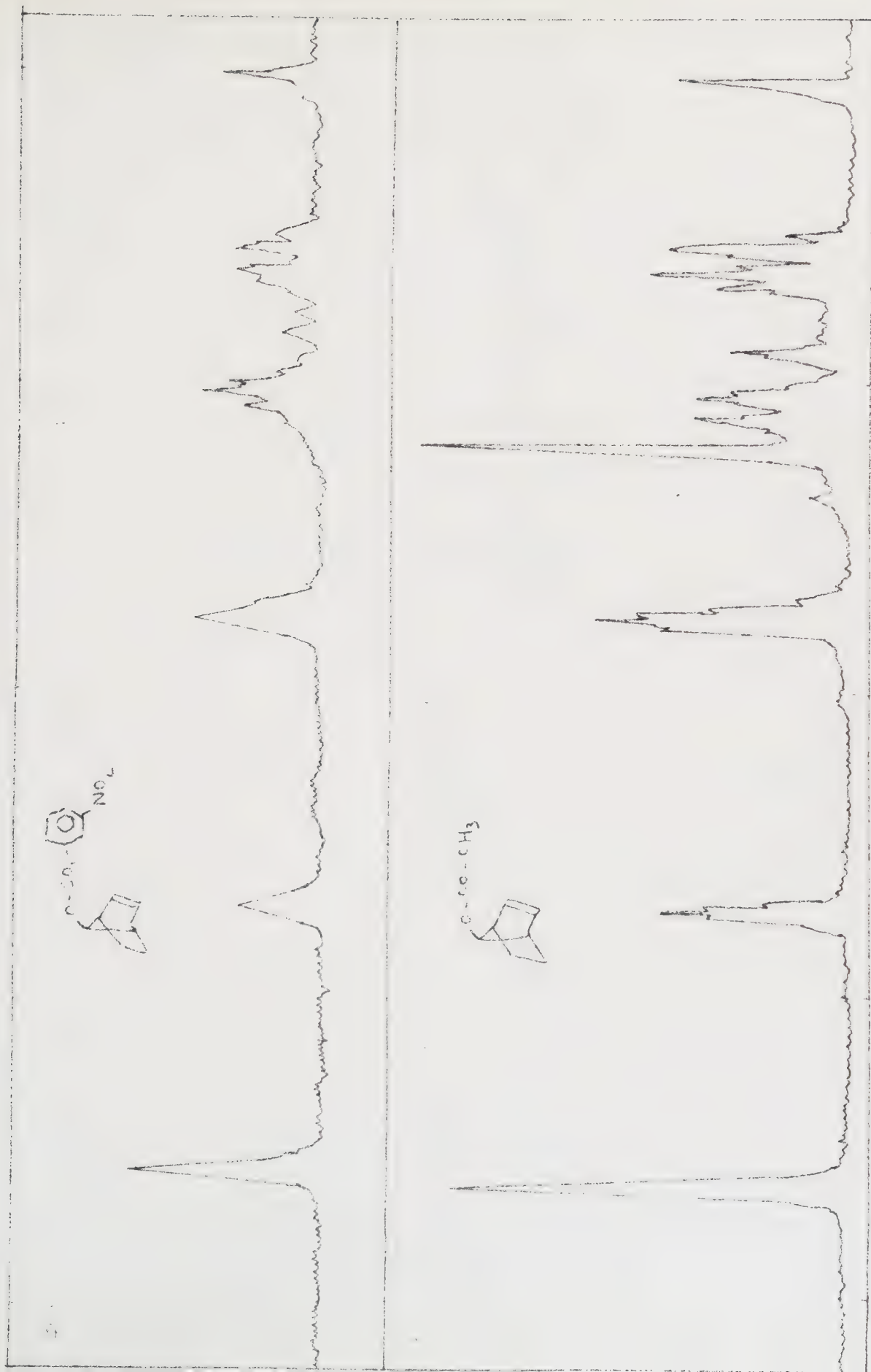
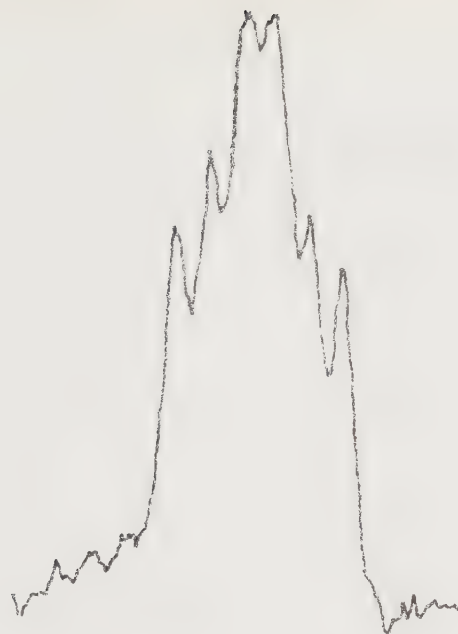


FIGURE N° 2



signal B dans benzène



signal C dans benzène

FIGURE 3

Ceci est la preuve que nous avons obtenu l'isomère syn. En effet, dans l'isomère syn, le proton porté par le carbone 7 est en position anti par rapport à la double liaison, et un couplage à longue distance entre ce proton et les protons éthyléniques sera possible dans cette conformation. Au système A_2X_2 formé par les protons éthyléniques et les protons 1 et 4 pour donner un triplet, va se superposer le couplage entre les protons éthyléniques et le proton 7, on aura donc un doublet de triplet.

Pour le signal C, correspondant au proton en 7, on peut faire les observations suivantes : Le proton 7 est d'abord associé aux protons 1 et 4 pour former un système AX_2 ce qui nous donnera un triplet, puis le couplage avec les protons 2 et 3 successivement nous donnera pour chaque signal du système AX_2 un nouveau triplet. On devrait donc observer 9 signaux.

En réalité on n'observe que 7 signaux, soit que les signaux extrêmes soient trop peu intenses pour être observés, soit que les signaux 3 et 4 ainsi que 6 et 7 soient trop proches pour être dissociés.

2) Produit B

Le produit B représente environ 20 % de l'ensemble des produits révélés par la chromatographie en couche mince.

Il est obtenu avec un rendement de l'ordre de 10 %.

Le spectre I.R. présente les bandes d'absorption caractéristiques des groupements - O - SO₂ -

L'analyse élémentaire correspond à la formule brute $C_{19}H_{18}S_2O_6X_2$ où X est le substituant du peroxyde utilisé.

Le spectre R.M.N. est représenté figure 4. La courbe intégrale confirme les résultats de l'analyse. Les valeurs des déplacements chimiques nous permettent d'attribuer les signaux.

Signal A : 8 protons aromatiques : au-delà de 450 c.p.s.

Signal B : 2 protons adjacents à - O - SO₂ - Φ : vers 275 c.p.s.

Signal C : 2 protons en 1 et 4 vers 140 c.p.s.

Signal D : 6 protons des groupements méthylène 120 - 60 c.p.s.

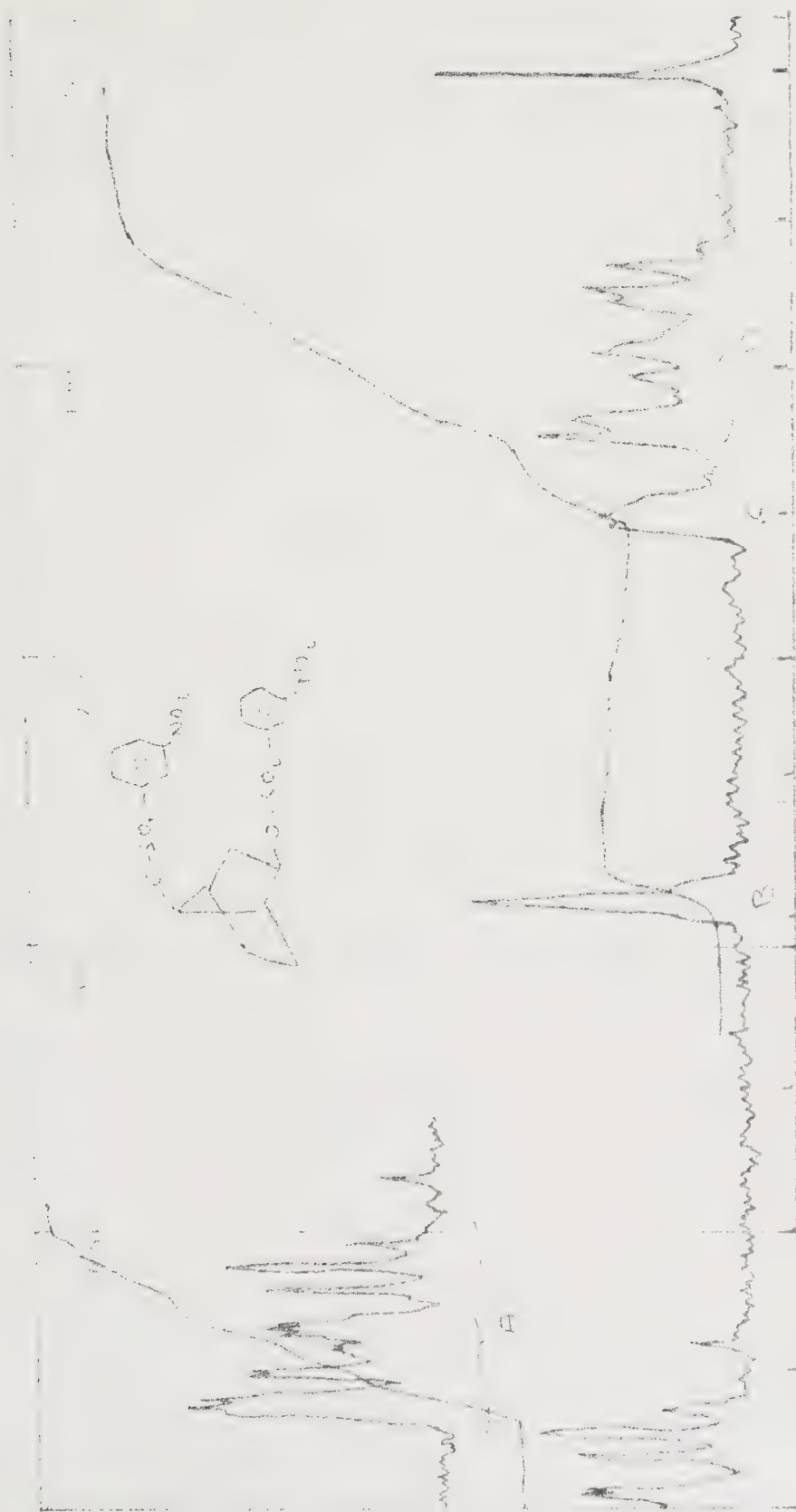
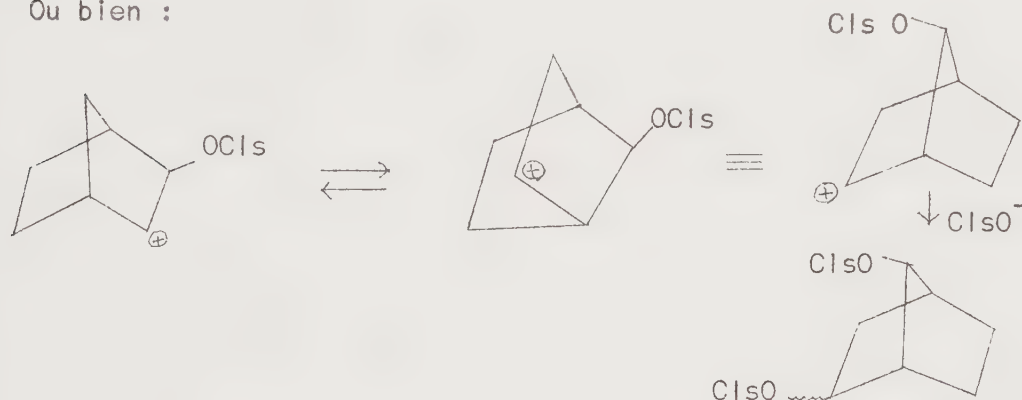


FIGURE N° 4

Nous avons obtenu un produit d'addition. Il y a deux isomères de position possibles : soit un produit d'addition 2.3, soit un produit 2.7. provenant d'un réarrangement. Par exemple, avec le peroxyde de p. chlorobenzènesulfonyle que nous écrirons $\text{ClSO}_2\text{OClSO}_2$, si nous admettons un mécanisme ionique :

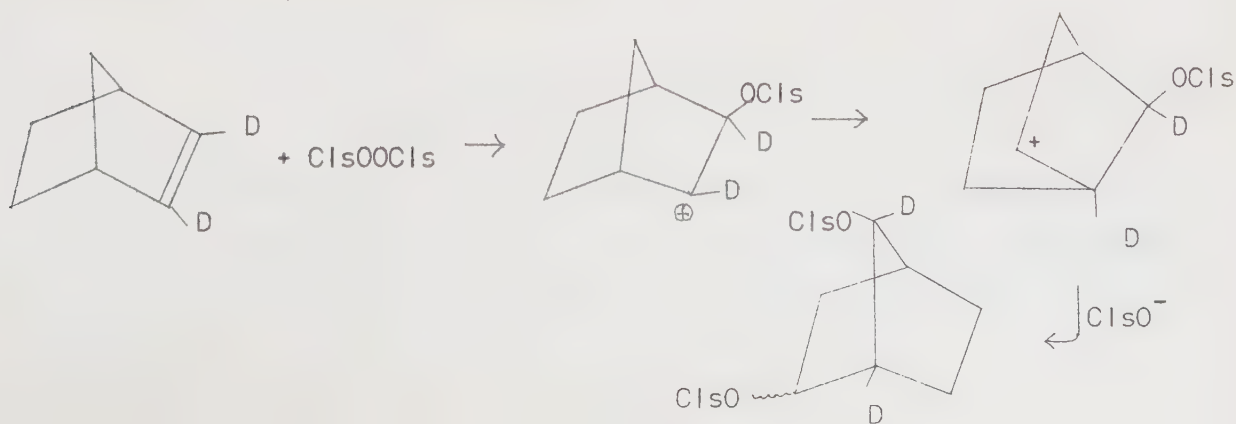


Ou bien :



Les données que nous avons ne permettent pas de trancher entre ces deux types d'addition, d'autant plus que la structure fine des spectres R.M.N. ne nous est pas accessible, à cause sans doute de la très grande masse moléculaire du produit et aussi parce qu'il donne des solutions visqueuses. D'ailleurs, de tels spectres seraient très semblables.

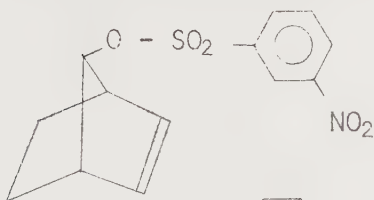
L'utilisation du norbornène deutéré nous a permis de lever l'indétermination. En effet, s'il y a addition simple, on voit facilement que les atomes de deutérium seront adjacents aux groupements $-\text{OClSO}_2$. Au contraire, s'il y a réarrangement, un seul atome de deutérium sera adjacent au groupement OClSO_2 , l'autre se trouvant en position 1 :



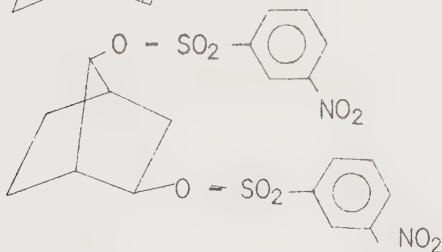
L'examen du spectre R.M.N. du produit deutéré, montre que l'on obtient le syndiarylsulfonyl-27 bicyclo [2.2.1] heptane.

Nous n'avons pas de preuve formelle de la position du groupement ClSO en position 2, mais dans les composés du type norbornylique, l'attaque en position exo est la plus fréquente.

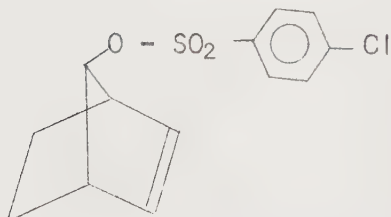
3) Produits obtenus



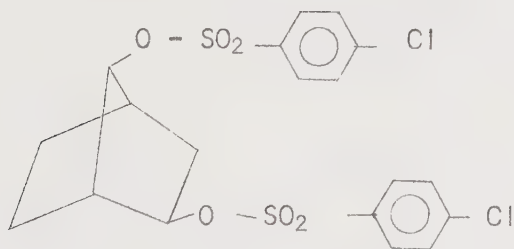
F = 75,5 - 76° C



F = 97 - 98° C



F = 85 - 87° C

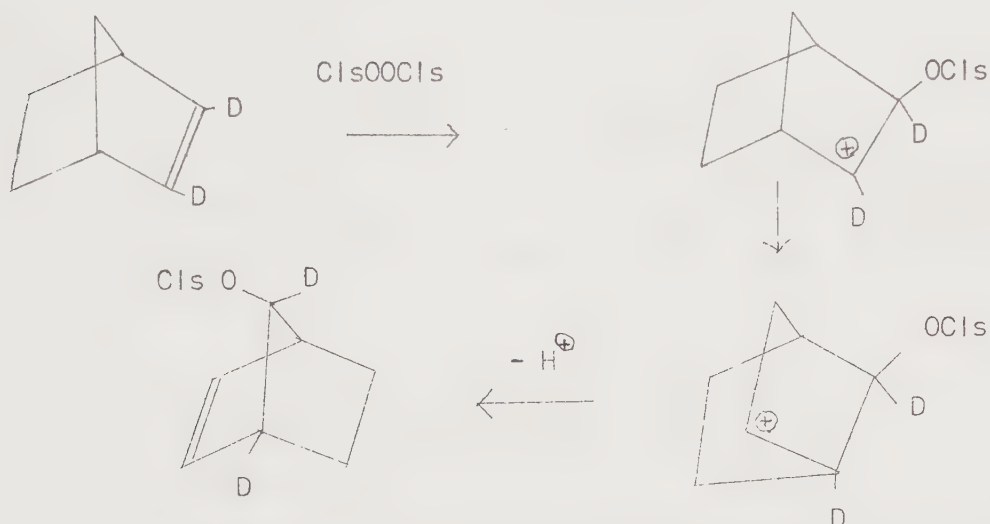


F = 85 - 85° C

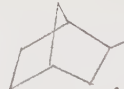
4) Discussion

L'action des peroxydes d'arylsulfonyle conduit donc d'abord à un dérivé de substitution du norbornène en position 7. C'est la première fois à notre connaissance qu'un tel composé est obtenu de façon directe, et l'on a là un moyen de synthèse assez commode, malgré le faible rendement, de préparation des esters du bicyclo [2.2.1] heptanol-7.

On pouvait alors se demander s'il s'agissait d'une simple réaction de substitution, qui dans un tel cas aurait sans doute été radicalaire ou s'il y avait attaque de la double liaison :



L'utilisation du norbornène deutéré nous a montré que la réaction se déroulait bien selon ce mécanisme, puisque dans le produit final, l'un des atomes de deutérium est adjacent au groupe $-\text{OOC}(\text{Cl}_3)_2$, l'autre est en position 1., alors que s'il y avait eu simple substitution, les deux atomes de deutérium seraient restés attachés aux carbones éthyléniques.

Nous avons vu dans l'introduction de ce chapitre que les réactions d'addition radicalaires au norbornène ne conduisaient pas à des produits de réarrangement. Ceci veut dire que le radical  est stable.

Puisque ici on observe une transposition, le mécanisme sera probablement ionique.

On peut rapprocher cette réaction de l'action du perbenzoate de *ter*butyle sur le norbornadiène (45) et du peroxyde de benzoyle sur le norbornadiène (46) catalysé par Cu^+ qui conduit à des *t*.butylates ou à des benzoates de 7 bicyclo [2.2.1] heptadiényle par un mécanisme du même type.

L'obtention du produit d'addition en 2-7 est également vraisemblablement due à un mécanisme ionique, puisque nous avons vu que par réaction radicalaire, on obtient habituellement le produit d'addition 2.3.

Nous pouvons donc penser que les peroxydes d'arylsulfonyle réagissent sur le norbornène par un mécanisme principalement ionique. Cependant, on ne peut exclure la participation de radicaux, d'abord parce que le fait qu'on n'ait pas observé de réarrangements de radicaux norbornényles ne veut pas dire que de tels réarrangements sont impossibles, ensuite parce que nous n'avons pas isolé tous les produits de la réaction, et il se peut que des quantités relativement importantes de dérivés 2.3 soient formées.

II - REACTION D'ADDITION SUR LE NORBORNADIENE

I - Produit obtenu

Nous avons fait réagir les peroxydes d'arylsulfonyle sur le norbornadiène. La chromatographie en couches minces nous montre qu'il se forme au moins deux produits dont un seul, largement prépondérant a pu être isolé par chromatographie sur colonne avec un rendement de l'ordre de 5 à 10 % par rapport au peroxyde.

Le spectre infra-rouge présente les bandes d'absorption caractéristiques des groupements - O - SO₂ -

L'analyse élémentaire des produits obtenus correspond à la formule brute C₁₉H₁₆S₂O₆X₂. Il y a donc addition d'une seule molécule de peroxyde à une molécule de norbornadiène.

Le spectre de R. M. N. ressemble beaucoup à ceux des dibenzoates du tricyclo [2.2.1.0²⁶] heptane diol-35 obtenus par A. FERRETTI et G. TESI (47).

Il est représenté figure (5).

La courbe intégrale confirme les résultats de l'analyse élémentaire.

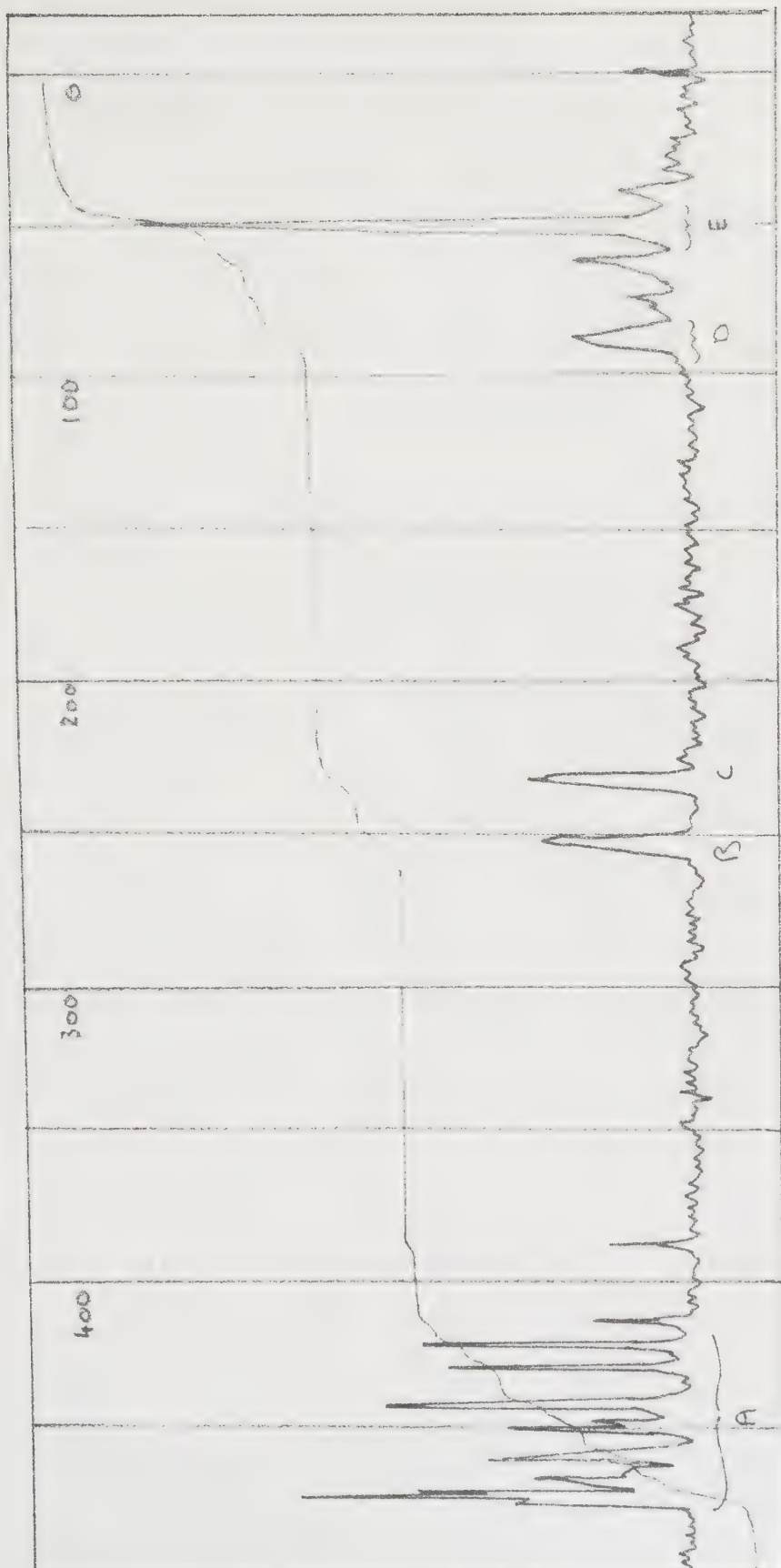


FIGURE N° 5

Les signaux peuvent s'interpréter de la façon suivante :

Signal A : au-delà de 400 c.p.s. : 8 protons aromatiques.

Signal B : vers 300 c.p.s. : 1 proton adjacent à $-O-SO_2-\Phi$

Signal C : vers 280 c.p.s. : 1 proton adjacent à $-O-SO_2-\Phi$

Signal D : vers 130 c.p.s. : 1 proton en position 4

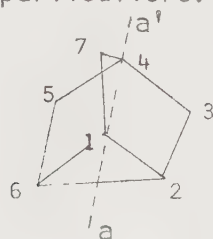
Signal E : vers 50 c.p.s. : 3 protons identiques

(cycle propanique)

Signal F : de 40 à 48 c.p.s. : 2 protons en 7.

Nous avons donc obtenu un diarylsulfonate du tricyclo $[2.2.1.0^{26}]$ heptanediol 3.5.

La structure du tricyclo $[2.2.1.0^{26}]$ heptane ou nortricyclane est particulière.

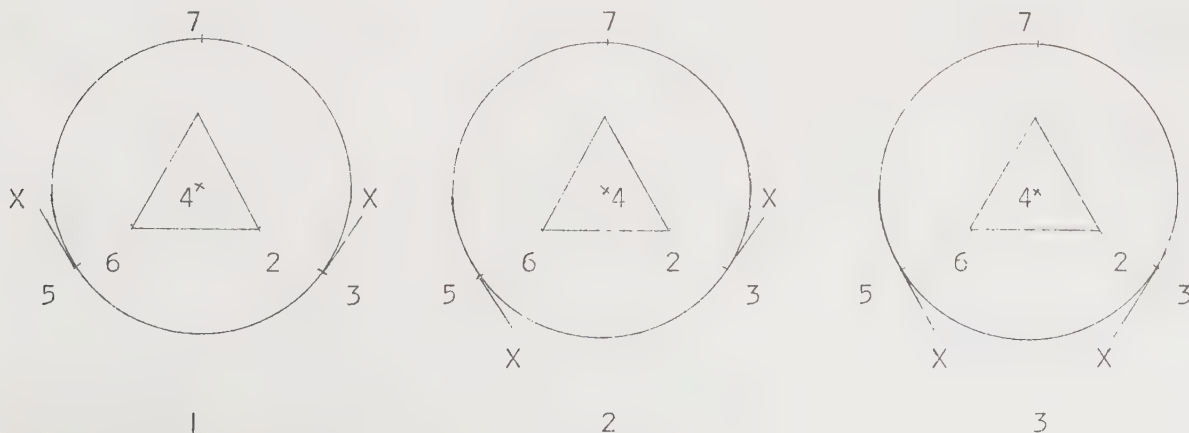


Cette molécule appartient au groupe de symétrie C_{3v} , car elle possède un axe de rotation d'ordre 3 (aa') et 3 plans de symétrie contenant cet axe. Les carbones 3, 7 et 5 sont donc équivalents.

Quand il n'y a qu'un seul substituant sur un de ces carbones, on ne peut pas le situer par rapport au squelette carboné de la molécule, et il n'y a qu'un seul isomère de conformation (deux isomères optiques.)

Quand il y a deux substituants en 3 et 5, il y a 3 isomères possibles :

Si nous représentons le nortricyclane selon l'axe aa' :



Il y a trois isomères possibles. Les isomères 1 et 3 qui possèdent un axe alternant d'ordre 1 sont optiquement inactifs. L'isomère 2 au contraire possède une activité optique.

On voit qu'on ne peut situer les substituants X que l'un par rapport à l'autre, ou chacun par rapport au carbone 7, mais c'est à notre avis une erreur que de les noter comme on le fait quelquefois endo ou exo car cette notation n'est employée que lorsque les positions sur un même carbone sont différentes.

Nous repèrerons donc les substituants par rapport au méthylène non substitué. (Cristol (45))

Pour la formule 1 : X_3 (syn 7) X_5 (syn 7)

Pour la formule 2 : X_3 (syn 7) X_5 (anti 7)

Pour la formule 3 : X_3 (anti 7) X_5 (anti 7)

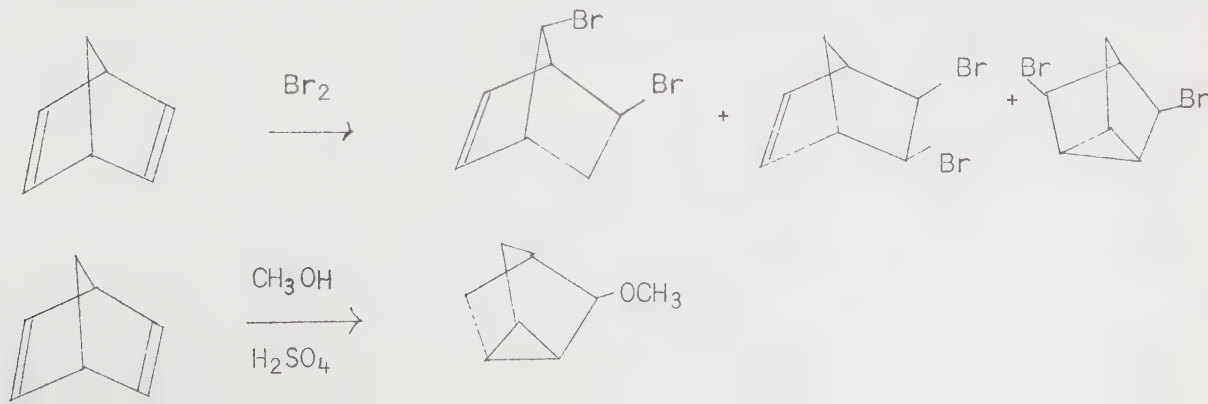
Quand nous considérons le spectre R.M.N. du produit disubstitué obtenu, nous voyons que les signaux correspondants aux protons adjacents aux groupements $-O-SO_2-\Phi$ ne sont pas confondus, ce qui veut dire que l'environnement de ces protons n'est pas identique.

Il n'y a que dans la formule 2 que les protons en 3 et 5 ne sont pas équivalents. Nous avons donc obtenu le dérivé racémique diarylsulfonate du norbornanediol 3 (syn 7) 5 (anti 7)

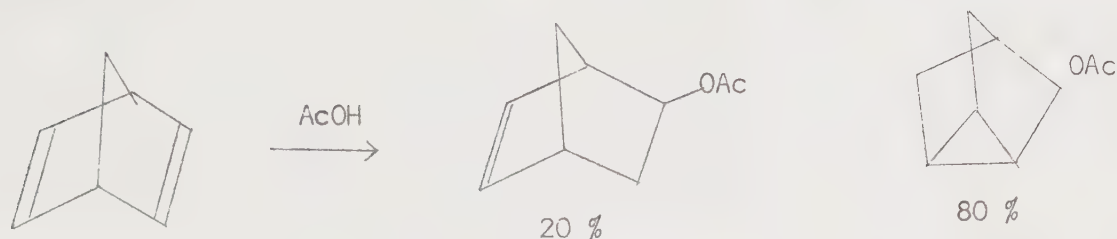
2) Discussion

De nombreux auteurs ont étudié les réactions d'addition au norbornadiène.

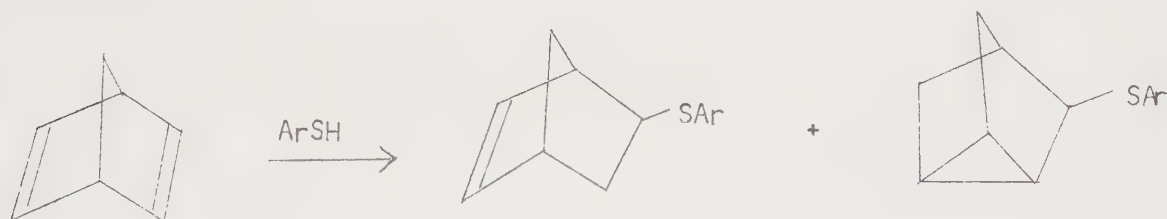
G. T. YOMGBLOOD, C. D. TRIVETTE et WILDER Jr (49) ont repris les travaux de L. SCHMERLING, J. R. LUVISI et R.W. WELCH (50) et de S. WINSTEIN, M. SHATAVSKY, C. NORTON et R. B. WOODWARD (51), et ont étudié en particulier l'addition de brome et d'alcool méthylique :



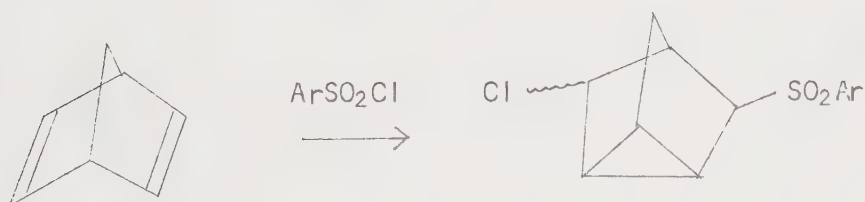
S.J. CRISTOL, T.C. MORRIL et R.A. SANCHEZ (52) ont étudié l'addition d'acide acétique :



S.J. CRISTOL, G.D. BRINDEL et J.A. REEDER (50) ont étudié l'addition de thiophénols :



S.J. CRISTOL et J.A. REEDER ont étudié l'addition du chlorure de p.toluènesulfonyl :

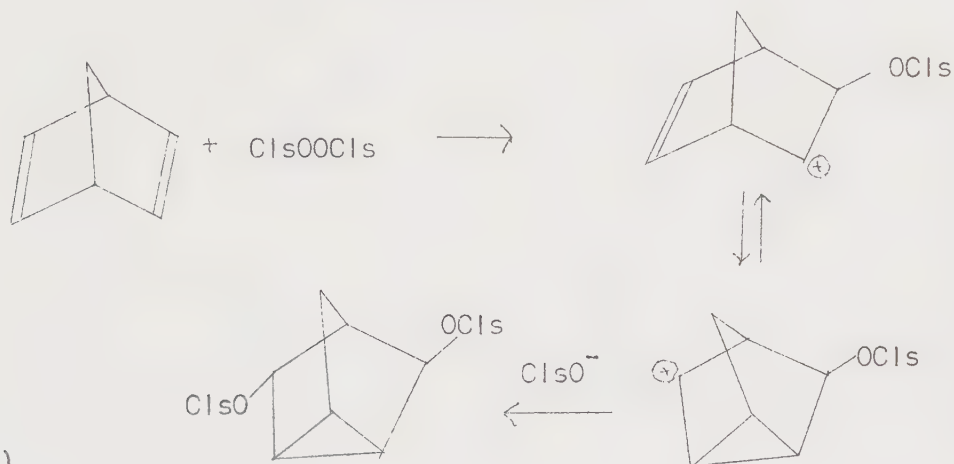


D.J. TRECKER et J.P. HENRY (54) ont étudié l'addition radicalaire de CCL₄, CHCl₃, du phosphite diéthylique, n.butyraldéhyde, n.heptanal. Ces auteurs obtiennent exclusivement des dérivés nortricycliques. Il n'y a qu'avec le tétrachlorure de carbone qu'ils n'obtiennent qu'un seul isomère, celui où les substituants sont tous les deux en syn, ou en exo du méthylène non substitué.

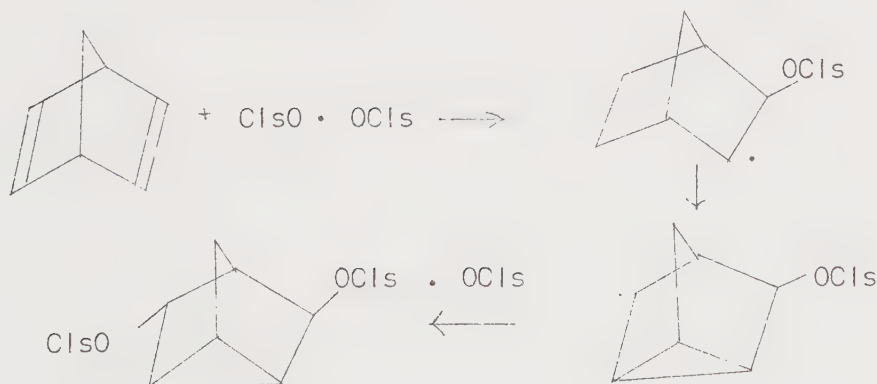
La conclusion que nous pouvons tirer de ces résultats est qu'on observe la formation de dérivés nortricycliques aussi bien dans des réactions d'addition de type ionique que dans des réactions du type radicalaire. Dans plusieurs réactions d'addition radicalaire, on n'observe pas de formation de dérivés norbornéniques, mais comme nous ne pouvons pas assurer que dans les réactions des peroxydes d'arylsulfonyle il ne s'en forme pas, nous ne pouvons pas utiliser cet argument.

Il y a donc deux possibilités :

a)

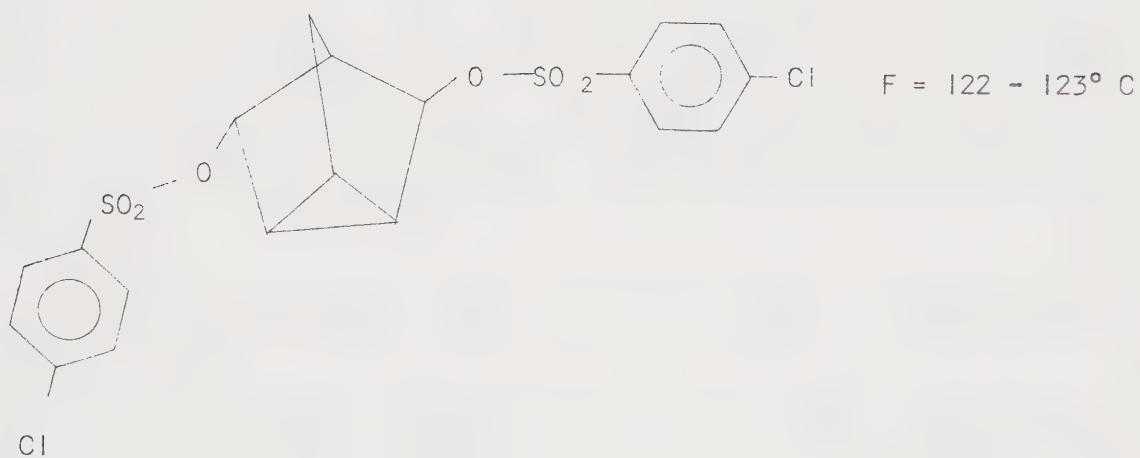
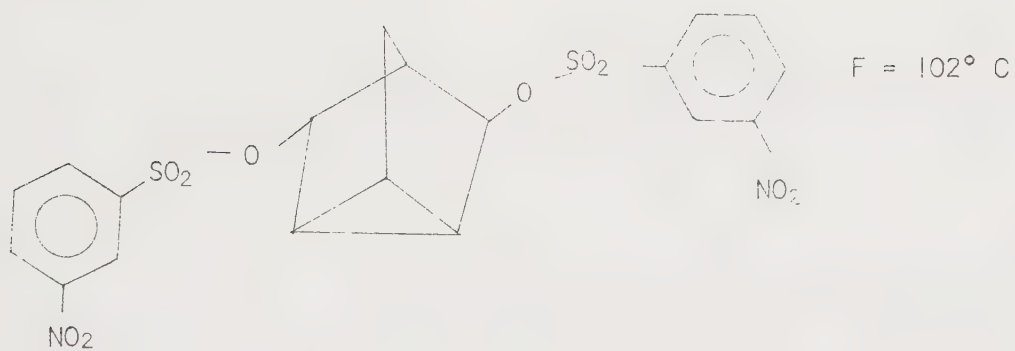


ou b)



Puisque la réaction sur le norbornène est en grande partie ionique, nous pouvons penser que le premier mécanisme est plus vraisemblable.

3) Produits obtenus :



C O N C L U S I O N

Le but de notre travail était la préparation et l'étude de peroxydes d'arylsulfonyle.

Dans la première partie, nous avons décrit la préparation d'un certain nombre de peroxydes. Seuls les peroxydes de benzènesulfonyle et de p.toluènesulfonyle étaient déjà connus.

Dans la deuxième partie, nous avons étudié les réactions de substitution sur le chloroforme et sur les carbures aromatiques. Nous avons observé que la réaction était partiellement catalysée par les acides. Par action du peroxyde de p.chlorobenzènesulfonyle sur le toluène nous obtenons exclusivement les isomères ortho et para. Ces observations et les résultats de DANNLEY pour les peroxydes de nitrobenzène sulfonyle permettent de penser que ces réactions se font par substitution électrophile.

Dans la troisième partie, nous avons étudié les réactions d'addition.

Par action des peroxydes d'arylsulfonyle sur le stilbène, nous avons obtenu quelques diarylsulfonyloxy - 1,2diphényl 1-2, éthane dont un seul était connu jusqu'à présent. Nous avons constaté que la réaction n'était pas stéréospécifique.

Par action sur le bicyclo [2.2.1] heptène, nous avons obtenu d'une part des synarylsulfonyloxy - 7 bicyclo [2.2.1] heptène et d'autre part des syn-diarylsulfonyloxy - 2,7 bicyclo [2.2.1] heptane. Nous avons étudié le mécanisme en utilisant du norbornène deutéré en 2.3, et nous pensons que ces produits se sont formés par un processus à caractère ionique.

Par action sur le bicyclo [2.2.1] heptadiène nous avons obtenu des diarylsulfonyloxy - 3,5 tricyclo [2.2.1.0²⁶] heptane non symétriques.

Les produits obtenus avec le norbornadiène et le norbornène n'avaient encore jamais été préparés.

PARTIE

EXPERIMENTALE

PREMIERE PARTIE

PREPARATION

I - PEROXYDES D'ARYLSULFONYLE

En maintenant la température au dessous de 0° , on ajoute 30 cm^3 d'eau oxygénée à 11.0 vol. à une solution de 12g de soude dans 50 cm^3 d'eau (solution à 20 % en poids).

En maintenant la température entre -5° et 0° C , on ajoute 5g de chlorure d'arylsulfonyle préalablement dissous dans 5 cm^3 de tétrahydrofuranne.

A aucun moment la température ne doit descendre au-dessous de -5° C .

On filtre le précipité obtenu, et on lave abondamment à l'eau, puis à l'alcool et à l'éther.

II - CHLORURES D'ARYLSULFONYLE

Les chlorures de p.toluènesulfonyle, p.chlorobenzènesulfonyle, p.bromobenzènesulfonyle et m.nitrobenzènesulfonyle ont été préparés par sulfonation directe du toluène, chlorobenzène, bromobenzène et nitrobenzène à l'aide de la chlorhydrine sulfurique. (55)

Le chlorure de p.toluènesulfonyle a été recristallisé dans l'éther.

Le chlorure de p.chlorobenzènesulfonyle et le chlorure de p.bromobenzènesulfonyle ont été distillés sous pression réduite.

Le chlorure d'o.chlorobenzènesulfonyle a été obtenu à partir de l'orthochloraniline, (56) : on fait le diazoïque de cette amine, et on détruit ce diazoïque en présence de SO_2 .

DEUXIEME PARTIE

REACTIONS DE SUBSTITUTION

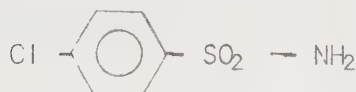
I - PRODUITS OBTENUS :

Nous avons utilisé dans cette étude le peroxyde de p.chlorobenzènesulfonyle.

1) Dans le chloroforme :

4,1g de peroxyde de p.chlorobenzènesulfonyle sont dissous dans 100cm³ de chloroforme. Après 24h, la solution est lavée à l'eau, et la phase aqueuse présente une réaction acide aux indicateurs colorés.

Nous avons identifié l'acide comme étant l'acide p.chlorobenzènesulfonique par son dérivé, le p.chlorobenzènesulfonamide :



$$F_{\text{exp.}} = 143 - 143,5^{\circ} \text{ C}$$

$$F_{\text{litt.}} = 144^{\circ} \text{ C}$$

En dosant à la soude la phase aqueuse, nous avons trouvé qu'il y avait 1,9g d'acide p.chlorobenzènesulfonique.

2) Dans le benzène

2,8g de peroxyde de p.chlorobenzènesulfonyle sont dissous dans 200 cm³ de benzène. Au bout de plusieurs heures, on lave à l'eau.

La phase aqueuse contient 1,2g d'acide p.chlorobenzènesulfonique, identifié comme précédemment.

La solution benzénique est séchée sur SO_4Na_2 , puis on évapore le benzène, et reprend le résidu par l'éther.

L'évaporation partielle de l'éther donne des cristaux, recristallisés dans l'alcool, dont le spectre I.R. et le point de fusion correspondent à ceux de l'échantillon.

$\text{Cl} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_2 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4$, préparé par action du chlorure de p.chlorobenzènesulfonyle sur le phénol dans la pyridine (55).

- Produit obtenu à partir du peroxyde :

$$F = 82 - 83^{\circ} \text{ C}$$

Spectre I. R. dans CHCl_3 :

Absorption à	1595 cm^{-1}	intense	1012 cm^{-1}	intense
	1480 cm^{-1}	moyenne	910 cm^{-1}	moyenne
	1390 cm^{-1}	intense	863 cm^{-1}	intense
	1280 cm^{-1}	moyenne	630 cm^{-1}	intense
	1158 cm^{-1}	intense	585 cm^{-1}	intense
	1148 cm^{-1}	intense	555 cm^{-1}	intense
	1110 cm^{-1}	intense	488 cm^{-1}	moyenne
	1095 cm^{-1}	intense		

- Echantillon de référence :

F = 83° C

Spectre I.R. dans CHCl_3 :

Absorption à.....	1598 cm^{-1}	intense	1085 cm^{-1}	intense
	1480 cm^{-1}	intense	1010 cm^{-1}	moyenne
	1390 cm^{-1}	intense	910 cm^{-1}	moyenne
	1278 cm^{-1}	moyenne	860 cm^{-1}	intense
	1169 cm^{-1}	intense	625 cm^{-1}	moyenne
	1156 cm^{-1}	intense	585 cm^{-1}	moyenne
	1145 cm^{-1}	intense	554 cm^{-1}	intense
	1092 cm^{-1}	intense	485 cm^{-1}	moyenne

3) Dans le toluène :

Après décomposition du peroxyde de p.chlorobenzènesulfonyle dans le toluène, la solution est lavée à l'eau pour éliminer l'acide sulfonique, séchée sur SO_4Na_2 , puis on évapore le toluène. On obtient une huile dont on fait le spectre R.M.N. Tous les signaux de ce spectre se retrouvent dans ceux des p.chlorobenzènesulfonates de crésyle ortho et para, que nous avons préparés ainsi que l'isomère méta par action du chlorure de p.chlorobenzènesulfonyle sur les crésols correspondants dans la pyridine (55).

Le signal à 422 cycle/s qui est intense dans le dérivé méta, n'est trouvé ni dans le mélange, ni dans les dérivés ortho et para.

II - MESURES CINÉTIQUES

1) Solvants

Nous avons employé du benzène prolabo R.P.

Le chloroforme R.P. prolabo étant stabilisé par l'addition de 0,5/1000 d'alcool, nous l'avons traité par lavage à l'eau, séchage et distillation sur sulfate de calcium (57).

2) Mesure

On opère dans un bain thermostaté. Un poids p de peroxyde est placé dans une fiole jaugée de 100 à 250 cm^3 qui est remplie de solvant préalablement amené à la température du bain au temps $t = 0$. A intervalles de temps donnés, on fait des prélèvements de 10 à 20 cm^3 de solution que l'on verse dans un flacon contenant une solution acide d'iodure de potassium dans l'eau. On bouche le flacon que l'on agite énergiquement.

Comme le peroxyde n'est pas pur à 100 %, on ne tient pas compte dans le tracé de la courbe du poids p introduit. Ce sont au contraire les courbes de décomposition qui nous ont servi à mesurer la pureté des peroxydes.

Lorsque nous mesurons k_1 en solution diluée, nous prenons quelquefois comme origine des temps l'instant de la première mesure.

L'iode libérée est dosée par une solution d'hyposulfite de sodium $\frac{N}{100}$.

3) Résultats expérimentaux

a) Peroxyde de p.chlorobenzène sulfonyle

- étude complète dans le chloroforme : expériences 1, 2, 3, et 4
- détermination de k_1 dans le chloroforme : expériences 5 et 6
- détermination de k_1 dans le benzène : expériences 7, 8 et 9.
- détermination des paramètres d'activation :
 - dans le chloroforme : expériences 11, 12 et 13
 - dans le benzène : expériences 14 et 15.

b) Autres peroxydes :

- peroxyde d'o.chlorobenzène sulfonyle.
 - dans le chloroforme : expériences 16, 17, 18
 - dans le benzène : expériences 19, 20, 21

- peroxyde de p.bromobenzènesulfonyle.
 - dans le chloroforme : expériences 22, 23, 24
 - dans le benzène : expériences 25, 26, 27.
- peroxyde de benzènesulfonyle dans le chloroforme
 - expériences 28, 29, 30.
- peroxyde de ptoluènesulfonyle
 - dans CHCl_3 expériences 31, 32, 33
 - dans C_6H_6 expériences 34, 35, 36.

EXPERIENCE n° 1		EXPERIENCE n° 2		EXPERIENCE n° 3	
temps (mn.)	(a - x) 10 ³	temps (mn.)	(a - x) 10 ³	temps (mn.)	(a - x) 10 ³
6	14,45	10	13,1	5	17,15
20	14,1	20	12,8	20	16,8
30	13,6	30	12,8	40	15,9
40	13,4	40	12,0	60	14,6
50	13,25	50	12,7	80	13,6
60	12,8	60	11,65	100	12,45
210	8,1	70	11,2	115	11,7
230	7,4	220	7,6	173	0,85
250	7,25	260	6,3	224	6,95
270	6,5	290	5,8	270	5,55
300	6,1	320	5,1	310	4,65
340	5,2	350	4,85	330	3,75
380	4,35	380	4,2	340	3,3
420	4,0	410	3,7	370	3,1
				400	2,95

EXPERIENCE n° 4

La concentration initiale était de $1,87 \cdot 10^{-2}$ mole/l.

temps (mn.)	$(a - x) \cdot 10^3$	$x \cdot 10^3$
6	18,35	0,35
30	17,1	1,6
63	15,4	3,3
95	13,75	4,95
111	12,8	5,9
171	9,75	8,95

a) Appliquons la loi de vitesse $\frac{dx}{dt} = k_1 (a-x) + k_2 x(a-x)$

On trace la courbe $x = f(t)$, et on mesure la pente de cette courbe à intervalles donnés. On obtient ainsi un système d'équations à 2 inconnues k_1 et k_2 :

$$\frac{dx_1}{dt_1} = k_1 (a-x_1) + k_2 x_1 (a-x_1)$$

$$\frac{dx_2}{dt_2} = k_1 (a-x_2) + k_2 x_2 (a-x_2)$$

.....

La résolution de ce système nous donne :

$$k_1 = (4,2 \pm 0,6) \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$$

$$k_2 = (4,7 \pm 0,8) \cdot 10^{-3} \text{ mole}^{-1} \cdot \text{l. sec}^{-1}$$

On porte ces valeurs dans l'expression :

$$X = \log \frac{\frac{k_1}{k_2} + x}{a-x} = \frac{1}{2,3} (k_1 + ak_2) T + \log \frac{k_1}{ak_2}$$

T (s)	$(\frac{k_1}{k_2} + x) 10^3$	$\frac{\frac{k_1}{k_2} + x}{a-x}$	$\log \frac{\frac{k_1}{k_2} + x}{a-x}$
360	9,35	0,509	- 0,2933
1800	10,6	0,619	- 0,2083
3780	12,3	0,799	- 0,0980
5700	13,95	1,014	0,0060
6660	14,9	1,164	0,0660
10260	17,95	1,841	0,2650

La méthode des moindres carrés montre que la loi :

$$X = \alpha T + \beta \text{ est vérifiée :}$$

$$\alpha = \frac{\sum XT - \frac{\sum X \cdot \sum T}{N}}{\sum T^2 - \frac{(\sum T)^2}{N}} \quad \text{où } N \text{ est le nombre de points expérimentaux}$$

$$\beta = \frac{\sum X}{N} - \alpha \frac{\sum T}{N}$$

On trouve : $\alpha = 5,62 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$

$$\beta = - 0,3113$$

Le coefficient de corrélation est :

$$r = \frac{\sum (TX) - \frac{\sum X \cdot \sum T}{N}}{\sqrt{\left(\sum T^2 - \frac{(\sum T)^2}{N}\right) \left(\sum X^2 - \frac{(\sum X)^2}{N}\right)}}$$

$$r = 1,000$$

La déviation standard est :

$$s = \sqrt{\frac{\sum X^2 - \frac{(\sum X)^2}{N} - \frac{\sum XT - \frac{\sum X \cdot \sum T}{N}}{\sum T^2 - \frac{(\sum T)^2}{N}}}{N - 2}}$$

$$s = 0,0024$$

b) Appliquons la loi de vitesse $\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)$ en intégrant :

$$\log(a-x) = -\frac{k_1 t}{2,3} + \log a.$$

temps (s)	$\log(a-x)$
360	- 1,7364
1800	- 1,7670
3780	- 1,8125
5700	- 1,8617
6660	- 1,8928
10260	- 2,0110

La méthode des moindres carrés nous donne dans l'hypothèse d'une loi $X = \alpha^t T + \beta^t$

$$\alpha^{\dagger} = - 2,76. 10^{-5} \text{sec}^{-1}$$

$$\beta^{\dagger} = - 1,7155$$

coefficient de corrélation : $r = 0,995$

déviati on standard $s = 0,0112$

La constante du premier ordre serait $k_1 = 6,35.10^{-5} \text{sec}^{-1}$

EXPERIENCE n° 5		EXPERIENCE n° 6		EXPERIENCE n° 7	
temps (mn.)	$(a - x) 10^3$	temps (mn.)	$(a - x) 10^3$	temps (mn.)	$(a - x) 10^3$
5	3,6	7	8,1	5	6,2
20	3,65	13	8,0	15	6,0
35	3,45	20	7,95	25	5,25
50	3,35	30	7,825	35	5,5
65	3,25	39	7,65	45	4,75
80	3,10	47	7,55	55	4,55
95	3,10	54' 30"	7,45	65	4,3
110	3,00	60	7,30	80	3,9
120	2,95			90	3,65

EXPERIENCE n° 8		EXPERIENCE n° 9	
temps (mn.)	$(a - x) 10^3$	temps (mn.)	$(a - x) 10^3$
5	6,55	5	8,9
10' 30"	6,50	15	8,45
17	6,15	45	7,35
24	5,85	60	6,8
32	5,6	75	5,8
39	5,35	90	5,45
47	5,15	105	5,15
54	4,95	120	4,5
60	4,8		

EXPERIENCE n° 10

temps	$(a - x) \cdot 10^2$	$\log(a - x) \cdot 10^2$
5	2,9	0,4624
20	2,58	0,4116
35	2,27	0,3560
50	2,0	0,3010
65	1,76	0,2455
81	1,485	0,1717
95	1,35	0,1303
110	1,14	0,0569
125	0,97	- 0,0132
140	0,89	- 0,0506

$$\frac{k_1 + ck_2}{2,3} = 6,45 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$$

$$c = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ mole/l}$$

$$10,1 \cdot 10^{-5} + 1,8 \cdot 10^{-2} k_2 = 14,85 \cdot 10^{-5}$$

$$k_2 = 2,64 \cdot 10^{-3} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{l.} \cdot \text{sec.}^{-1}$$

EXPERIENCE n° 11 (33°C)		EXPERIENCE n° 12 (33° C)	
temps (mn.)	$(a - x) 10^3$	temps (mn.)	$(a - x) 10^3$
4	2,525	4	5,025
7	2,45	7	4,95
10	2,385	10	4,85
13	2,375	13' 30"	4,775
16	2,325	17	4,675
20	2,30	20	4,6

EXPERIENCE n° 13 (40,5 ° C)		
temps (mn.)	(a - x) 10 ²	$k_1 = 4,83 \cdot 10^{-4}$ Si on prend $\frac{dx}{dt}$ au temps $t = 0$ $k_1 = 6,8 \cdot 10^{-4}$
2	1,685	
9	1,485	
15	1,235	
20	1,055	
25	0,895	
30	0,785	
35	0,685	
45	0,525	
60	0,325	

EXPERIENCE N° 14 (33° C)		EXPERIENCE N° 15 (41° C)		$k_1 = 8,8 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ Si on utilise la méthode $\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)$ au temps $t = 0$ $k_1 = 9,8 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$
temps (mn.)	(a - x) 10 ³	temps (mn.)	(a - x) 10 ²	
4	5,1	10	1,33	
7	4,95	20	0,87	
10	4,75	30	0,47	
13	4,6	38	0,23	
16	4,3	45	0,175	
20	4,075	55	0,135	

EXPERIENCE n° 16		EXPERIENCE n° 17		EXPERIENCE n° 18	
temps (mn.)	(a - x) 10 ³	temps (mn.)	(a - x) 10 ³	temps (mn.)	(a - x) 10 ³
0	8,3	0	6,35	0	12,25
9	8,35	10	6,1	10	11,95
18	8,15	20	5,8	23	11,5
30	7,7	29	5,35	32	10,95
45	7,15	40	5,2	44	10,3
64	6,9	50	5,0	51	10,0
78	5,75	60	4,9	60	9,7

EXPERIENCE n° 19		EXPERIENCE n° 20		EXPERIENCE n° 21	
temps (mn.)	(a - x) 10 ³	temps (mn.)	(a - x) 10 ³	temps (mn.)	(a - x) 10 ³
0	6,0	0	7,3	0	5,2
8	4,925	7	6,0	7	4,3
15	4,1	13	4,95	12	3,95
24	3,1	20	4,25	17	3,3
30	2,55	29	3,2	26	2,6
37	2,2	38	2,6	32	2,2
50	1,75			38	2,05

EXPERIENCE n° 22		EXPERIENCE n° 23		EXPERIENCE n° 24	
temps (mn.)	(a - x) 10 ³	temps (mn.)	(a - x) 10 ³	temps (mn.)	(a - x) 10 ³
0	8,25	0	7,05	5	4,05
10	8,15	10	6,85	15	4,0
20	8,05	20	6,85	30	3,85
30	7,9	30	6,55	45	3,8
40	7,85	40	6,7	55	3,7
50	7,65	50	6,45	65	3,575
60	7,45	60	6,4	75	3,525
70	7,35	70	6,25	90	3,45
80	6,9	80	6,0		

EXPERIENCE n° 25		EXPERIENCE n° 26		EXPERIENCE n° 27	
temps (mn.)	(a - x) 10 ³	temps (mn.)	(a - x) 10 ³	temps (mn.)	(a - x) 10 ³
4'30"	7,15	0	5,85	0	7,1
11	7,0	11	5,4	8	6,8
18	6,55	19	5,2	16	6,35
25	6,35	26	5,0	23	6,05
32	6,05	35	4,7	30	5,85
40	5,75	44	4,45	38	5,4
46	5,5	52	4,25	45	5,2
53	5,3	60	3,95	53	4,75
60	5,2			60	4,55

EXPERIENCE n° 28		EXPERIENCE n° 29		EXPERIENCE n° 30	
temps (mn.)	(a - x) 10 ³	temps (mn.)	(a - x) 10 ³	temps (mn.)	(a - x) 10 ³
0	6,15	0	9,95	0	5,6
31	6,1	31	9,75	30	5,5
62	6,0	62	9,55	63	5,4
97	5,85	91	9,50	91	5,4
139	5,8	140	9,4	100	5,3
				120	5,25

EXPERIENCE n° 31		EXPERIENCE n° 32		EXPERIENCE n° 33	
temps (mn.)	(a - x) 10 ³	temps (mn.)	(a - x) 10 ³	temps (mn.)	(a - x) 10 ³
4	7,35	6	8	5	4,2
8	6,4	12	6,3	11	4,95
13	4,35	20	3,7	17	3,2
26	1,9	30	1,75	25	3,1
47	0,65	40	1,5	34	2,4
60	0,25	50	0,75	44	1,6
		60	0,5	55	0,8
				64	0,4

EXPERIENCE n° 34		EXPERIENCE n° 35		EXPERIENCE n° 36	
temps (mn.)	(a - x) 10 ³	temps (mn.)	(a - x) 10 ³	temps (mn.)	(a - x) 10 ³
5' 30''	9,4	2	8	7	8
20	8	4	8,3	15	8,5
40	5,65	10	7,65	20	7,5
60	4	23	5,85	30	6,35
80	1,5	45	4,5	40	5,6
		58	3,9	60	3,35
		100	1,1	80	2,25

TROISIEME PARTIE

REACTIONS D'ADDITION

I - ADDITION AU STILBENE, AU NITROSTILBENE ET AU STYROLENE

1) Obtention du produit d'addition brut :

La méthode est la même pour tous les peroxydes. On emploie le stilbène ou le styrolène du commerce. On met un léger excès (10 %) de stilbène.

- concentration en peroxyde : environ 4 g/l.
- température : $\sim 20^{\circ} \text{C}$.
- solvant : chloroforme.

On dissout 2g de stilbène dans environ 800 cm³ de chloroforme puis on ajoute 4g de peroxyde de p.chlorobenzènesulfonyle. Après 24 h, on évapore le solvant à l'évaporateur rotatif.

Les cristaux obtenus sont lavés à l'éther qui dissout le stilbène restant et l'acide sulfonique qui a pu se former. Le produit ainsi obtenu est déjà très propre. Le rendement est de l'ordre de 30 %.

2) Séparation des deux diastéréoisomères

a) ditosylates d'hydrobenzoïne

Le produit brut est d'abord recristallisé dans le nitroéthane. La chromatographie sur plaque (support silicagel selon STAHL - MERCK épaisseur 0,30 mm. éluant cyclohexane / acétate d'éthyle = 4/20, révélation à l'iode) permet de constater la présence de deux diastéréoisomères A et B :

A : $R_f \sim 0,4$

B : $R_f \sim 0,3$

$$R_f = \frac{\text{distance parcourue par le produit}}{\text{distance parcourue par le front}}$$

Les produits A et B sont séparés par recristallisation fractionnée dans l'acétone.

3,5g de mélange sont traités par 50 cm³ d'acétone, on filtre à chaud, le soluté est refroidi pour fournir la fraction 1 et la partie insoluble est à nouveau traitée pour fournir la fraction 2, ainsi de suite :

fraction 1	0,4g	pur	A
fraction 2	0,2g	mélange	A + B
fraction 3	0,3g	pur	B
fraction 4	0,35g	pur	B
fraction 5	0,2g	pur	B
fraction 6	0,2g	pur	B
fraction 7	0,1g	pur	B

Nous avons donc obtenu 50 % de mélange initial, contenant 0,5g de produit A, et 1,25g de B. Puisque le produit B est le plus soluble dans l'acétone, il se trouve presque exclusivement dans les eaux mères. Les proportions sont donc les suivantes :

A ~ 10 % F = 120-121° C

B ~ 90 % F = 137-138° C

b) dip.chlorobenzènesulfonate d'hydrobenzoïne

Le produit brut contient le mélange A + B . En chromatographie sur couche mince dans les mêmes conditions que précédemment :

A : R_f ~ 0,4

B : R_f ~ 0,35

Les produits A et B sont séparés dans les mêmes conditions que précédemment dans l'acétone. Les proportions de produit A et B sont les mêmes que pour les ditosylates.

c) dimétanitrobenzènesulfonates d'hydrobenzoïne

Le produit A est insoluble dans le chloroforme, et est recristallisé dans le diméthylformamide.

Le produit B est soluble dans le chloroforme. Il est donc obtenu après évaporation du chloroforme, lavage à l'éther, et recristallisation dans le nitroéthane.

3) Produits d'addition obtenus

a) Diphényl - 1,2 - di(p.toluènesulfonyloxy) - 1,2 éthane

- dérivé méso : recristallisé dans l'acétone

$F_{(dec)} 137 - 138^{\circ}C$ (litt. () $F = 145,5^{\circ}C$)

Analyse : expérimentale C 64,24 %, H 5,01 %, S 12,06 %

Analyse : théorique C 64,35 %, H 5,01 %, S 12,27 %

Spectre I.R. dans $CHCl_3$ absorption à 1600 cm^{-1} , 1360 cm^{-1} , 1167 cm^{-1}
 1095 cm^{-1} .

- dérivé racémique : recristallisé dans l'acétone.

$F_{(dec)} = 120 - 121^{\circ}C$

Analyse : expérimentale C 63,70 %, H 4,99 %, S 12,14 %

Analyse : théorique C 64,35 %, H 5,01 %, S 12,14 %

Spectre I.R. dans $CHCl_3$: absorption à 1600 , 1360 , 1167 , 1095 cm^{-1}

b) Diphényl - 1,2 - di(p.chlorophénylsulfonyloxy) - 1,2 éthane

- dérivé meso : recristallisé dans l'acétone

$F_{(dec)} = 118 - 120^{\circ}C$

Analyse : expérimentale C 55,52 %, H 3,75 %, S 11,07 %, Cl 12,71 %

Analyse : théorique C 55,41 %, H 3,58 %, S 11,38 %, Cl 12,58 %

Spectre I.R. dans $CHCl_3$ absorption à : 1590 , 1375 , 1170 , 1085 cm^{-1}

- dérivé racémique : recristallisé dans le nitroéthane

$F_{(dec)} 118 - 119^{\circ}C$

Analyse : expérimentale C 55,12 %, H 3,85 %, S 10,95 %, Cl 13,51

Analyse : théorique C 55,41 %, H 3,57 %, S 11,38 %, Cl 12,58

Spectre I.R. dans $CHCl_3$, identique au précédent.

c) Diphényl - 1,2 - di(m.nitrophénylsulfonyloxy) - 1,2 éthane

- dérivé meso : recristallisé dans le nitroéthane

$F_{(dec)} = 181^{\circ}C$

Analyse : expérimentale C 53,57 %, H 3,42 %, S 10,82 %, N 4,76 %.

Analyse : théorique C 53,41 %, H 3,45 %, S 10,97 %, N 4,79 %.

Spectre infra-rouge dans $CHCl_3$, absorption à : 1615 , 1380 , 1360 , 1100

- dérivé racémique : recristallisé dans le diméthylformamido

$F_{(dec)} = 140-5^{\circ} C$

Analyse : expérimentale C 53,39 %, H 3,56 %, S 10,78 %, N 5,01 %

Analyse : théorique C 53,41 %, H 3,45 %, S 10,97 %, N 4,79 %

Spectre infra-rouge identique

d) Diphényl - 1,2 di(p.bromophénylsulfonyloxy) - 1,2 éthane

Nous n'avons pas séparé les deux diastéréoisomères. Le produit brut est seulement recristallisé dans l'acétone ou dans l'alcool.

$F_{(dec)} = 135^{\circ} C$

Analyse expérimentale : C 47,60 %, H 3,03 %, S 9,79 %, Br 24,7

Analyse théorique : C 47,86 %, H 3,09 %, S 9,83 %, Br 24,49

Spectre I.R. dans $CHCl_3$, absorption à : 1380, 1160, 1100 cm^{-1}

e) Diphényl - 1,2 di(o.chlorophénylsulfonyloxy) - 1,2 éthane

Nous n'avons pas séparé les deux diastéréoisomères. Le produit brut est recristallisé dans l'acétone ou l'alcool.

$F_{(dec)} = 104 - 105^{\circ} C$

Analyse expérimentale : C 55,74 % H 3,55 %, S 11,26 %, Cl 12,41 %

Analyse théorique : C 55,41 % H 3,57 %, S 11,38 %, Cl 12,58

f) Diphényl - 1,2 di(phénylsulfonyloxy) - 1,2 éthane

Nous n'avons pas séparé les deux diastéréoisomères. Le produit brut est recristallisé dans l'acétone.

$F_{(dec)} = 124^{\circ} C$

Analyse expérimentale : C 63,01 %, H 4,40 %, S 12,96 %

Analyse théorique : C 63,14 %, H 4,48 %, S 12,97 %

Spectre I.R. dans $CHCl_3$ absorption à 1375, 1160, 1115, 1070 cm^{-1}

g) Phényl - 1 p.nitrophényl - 2 di(p.méthylphénylsulfonyloxy) - 1,2 éthane

Nous n'avons pas séparé les deux diastéréoisomères. Le produit brut est recristallisé dans l'alcool.

$F_{(dec)} = 184 - 185^{\circ} C$

Analyse expérimentale : C 61,27 %, H 5,42 %, N 1,85 %; S 9,65 %

Analyse théorique : C 59,24 %, H 4,43 %, N 2,46 %, S 11,29 %

Le produit est très impur, mais le spectre I.R. dans CHCl_3 qui est semblable à ceux des produits d'addition au stilbène permet de l'identifier : absorption à : 2930, 1600, 1350, 1370, 1170, 1090, 970, 875cm^{-1}

h) Phényl-1 di(p.toluènesulfonyloxy)-1, 2 éthane

Il n'y a qu'un seul diastéréoisomère, puisqu'il n'y a qu'un carbone asymétrique. Le produit est recristallisé dans l'acétone.

$T_{\text{(dec)}} = 116 - 117^\circ\text{C}$

Analyse expérimentale C 58,94 %, H 4,98 %, S 14,11 %

Analyse théorique : C 59,19 %, H 4,97 %, S 14,36 %

Spectre I.R. 2970, 2850, 1360, 1340, 1194, 1189, 1110, 1070, 1040, 1020, 915, 665, 550cm^{-1}

II - REACTION DES PEROXYDES D'ARYLSULFONYLE AVEC LE BICYCLO [2.2.1] HEPTENE

1) Préparation du bicyclo 2.2.1 heptène

Selon "Organic synthèses" (58)

2) Réaction :

On dissout 4g de norbornène dans 3 l. de chloroforme et on ajoute 15,2g de peroxyde de p.chlorobenzènesulfonyle.

Après 24h. on lave à l'eau pour éliminer l'acide sulfonique, on sèche sur sulfate de soude et on évapore le solvant. L'huile obtenue est étudiée en chromatographie sur couche mince (support silicagel selon STAHL, épaisseur 0,30mm, éluant cyclohexane 4 acétate d'éthyle). La plaque est révélée à l'acide sulfurique.



Le mélange est traité en chromatographie sur colonne (support silicagel éluant cyclohexane/acétate d'éthyle : 5/1)

Seuls les produits A et B sont obtenus purs.

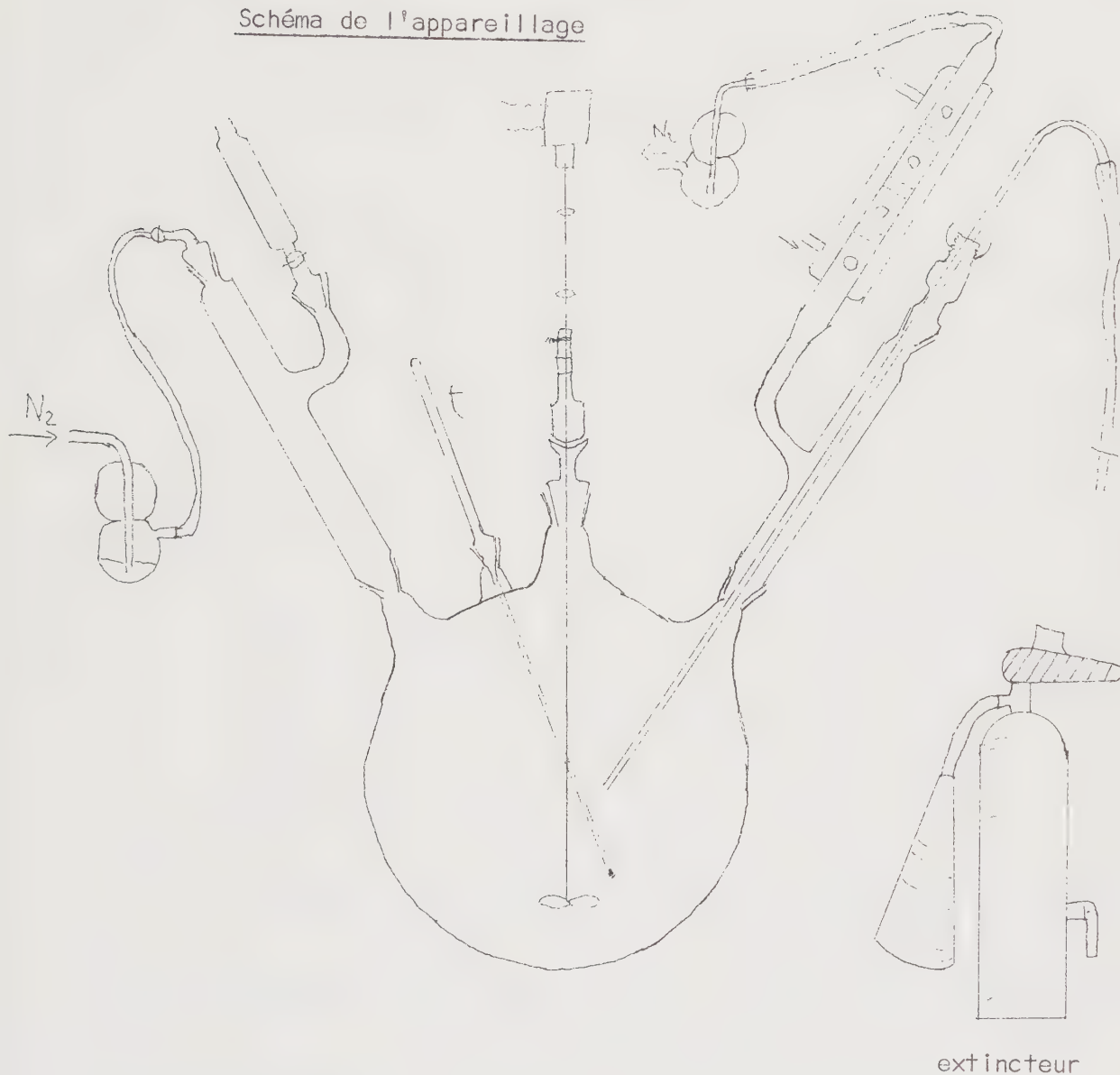
On obtient 3,1g de produit A

1,7g de produit B qui sont recristallisés dans l'éther de pétrole.

3) Préparation du norbornène deutéré

Références : (59), (60), (61).

Schéma de l'appareillage



On place 23g de Na dans le toluène, on porte à ébullition, et on agite à 2000 tours/mn. Quand le sodium est finement divisé, on continue à agiter en refroidissant doucement. On laisse ensuite déposer le sodium et on siphonne le toluène. On lave plusieurs fois au pentane. On ajoute ensuite 50g de chlorobutane très lentement en maintenant la température entre -10 et -5°C .

Le mélange devient bleu-violet. On ajoute ensuite 47g de norbornène, et on agite 24h. Après ce laps de temps, on détruit le complexe formé à l'eau lourde. Quand la réaction est terminée, on ajoute de l'eau pour dissoudre la soude formée, et on décante. La phase organique est séchée sur sulfate de soude, puis est distillée. Le norbornène ainsi obtenu est deutéré à 60 %.

4) Produits obtenus

a - syn. m.nitrophénylsulfonyloxy - 7 bicyclo [2.2.1] heptène - 2

F = 75,5 - 76° C

Spectre infra-rouge dans CHCl_3 : absorption à 1620, 1360, 1370, 1126, 975, 960 cm^{-1}

Analyse expérimentale : C 52,37 %, H 3,97 %, S 11,01 %, N 4,78 %

Analyse théorique : C 52,87 %, H 4,44 %, S 10,86 %, N 4,74 %

Spectre R. M. N. dans CDCl_3

déplacement chimique

protons aromatiques :	450 c.p.s.
protons éthyléniques	355 "
proton adjacent à $\text{O-SO}_2-\phi$	269 "
protons en 1 et 4	176 "
protons en 5 et 6 exo	102 "
protons en 5 et 6 endo	60 "

b - syn.di(m.nitrophénylsulfonyloxy) - 2,2 bicyclo 2.2.1 heptane

F = 97 - 98° C

Spectre infra-rouge dans CHCl_3 : absorption à 1625, 1365, 1380, 1130, 995, 950, 885, 592 cm^{-1}

Analyse expérimentale : C 47,39 %, H 3,68 %, S 11,80 %, N 5,62 %

Analyse théorique : C 45,78 %, H 3,64 %, S 12,86 %, N 5,62%

Spectre R.M.N. dans CDCl_3

déplacement chimique

protons aromatiques	430 c.p.s.
protons adjacents à $-\text{OSO}_2-\phi$	284 "
protons en 1 et 4	250 "
protons en 3, 5 et 6.	65 à 125 c.p.s.

c - syn p.chlorophénylsulfonyloxy - 7 bicyclo [221] heptène - 2

F_(dec) = 85 - 87° C

Spectre infra-rouge dans CHCl₃: absorption à 1580, 1350, 1290, 1128, 990, 960cm⁻¹

Spectre R.M.N. dans CDCl₃

	déplacement chimique
protons aromatiques	< 440 c.p.s.
protons éthyléniques	353 "
proton adjacent à -OSO ₂	263 "
protons en 1 et 4	172 "
protons en 5 et 6 exo	~ 100 "
protons en 5 et 6 endo	~ 60 "

Analyse expérimentale : C 54,91 %, H 4,64 %, S 11,11 %, Cl 12,60 %

Analyse théorique : C 54,83 %, H 4,60 %, S 11,26 %, Cl 12,45 %

d - syn.di(p.chlorophénylsulfonyloxy) - 2, 7 bicyclo [221] heptane

- Recristallisé dans l'éther de pétrole ou l'alcool.

- F_(dec) = 125 - 126° C

Spectre infra-rouge dans CHCl₃ absorption à 1580, 1350, 1090, 1000, 950cm⁻¹

Spectre R.M.N. dans CDCl₃

	déplacement chimique
protons aromatiques	445 - 480 c.p.s.
protons adjacents à -O-SO ₂	277 c.p.s.
protons en 1 et 4	143 c.p.s.
protons en 3, 5 et 6	60 à 120 c.p.s.

Analyse expérimentale : C 47,74 %, H 3,78 %, S 13,28 %, Cl 15,11 %, O 20,25

Analyse théorique : C 47,80 %, H 3,80 %, S 13,43 %, Cl 14,85 %, O 20,10

III - REACTION DES PEROXYDES D'ARYLSULFONYLE SUR LE NORBORNADIENE

On dissout 8g de peroxyde de p.chlorobenzènesulfonyle et 2g de norbornadiène commercial dans 2l. de chloroforme. Après 24h on lave à l'eau et chasse le solvant.

On obtient une huile qui est étudiée en chromatographie sur couche mince dans les conditions habituelles :



Un seul produit existe en quantité importante. On traite le mélange par chromatographie sur colonne, et les 4 fractions les plus pures sont d'abord lavées à l'éther de pétrole à chaud, puis recristallisées dans l'alcool. On obtient environ 2g de produit pur.

- Produits obtenus :

1) di(m.nitrophénylsulfonyloxy) - 3 (syn7), 5(anti7) tricyclo [2210²⁶]heptane

- Recristallisé dans l'éther de pétrole

- F = 102°C

Analyse expérimentale : C 46,62 %, H 3,37 %, S 12,48 %, N 5,26 %

Analyse théorique : C 45,97 %, H 3,25 %, S 12,92 %, N 5,64 %

Spectre infra-rouge dans CHCl₃, absorption à : 1595, 1360, 1340, 1130, 1000
950, 880, 590cm⁻¹

Spectre R.M.N. dans CDCl₃

	déplacement chimique
protons aromatiques	460 à 590 c.p.s.
protons adjacents à -O-SO ₂	{ 305 283 c.p.s.
protons du cycle propanique	100 "
proton. en 4	136 "
protons en 7	105 à 135 c.p.s.

2) di(p.chlorophénylsulfonyloxy) -3 (syn 7), 5(anti 7) tricyclo [2210²⁶]
- heptane

F = 122 - 123° C

Analyse expérimentale : C 47,99 %, H 3,57 %, S 12,99 %, Cl 15,14 %

Analyse théorique : C 48,00 %, H 3,38 %, S 13,43 %, Cl 14,85 %

Spectre infra-rouge dans CHCl₃ absorption à 1580, 1360, 1085, 1095, 1000,
960, 555cm⁻¹

Spectre R.M.N. dans CDCl_3

protons aromatiques

protons adjacents à $-\text{OSO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$

protons du cycle propanique

proton en 4

protons en 7

déplacement chimique

446 à 475 c.p.s.

{ 300
277 c.p.s.

94 c.p.s.

130 c.p.s.

95 à 122 c.p.s.

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - R.F. WEINLAND et H. LEWKOWITZ - Ber. 36 - 2702 - 1903
- 2 - F. FICHTER et E. STOCKER -Helv. Chim. Acta. 7 - 1071 - 1924 -
- 3 - H.A. WALTER - U.S. PATENT. 2 - 467.280 - Chem. Abstr. 43 - 6002 - 1949
- 4 - L.W. CROVATT et R.L. Mc KEE. J. Org. Chem. 24 - 2031 - 1959 -
- 5 - J. BOLTE - A. KERGOMARD et S. VINCENT - Tetrahedron Letters - 21 ;
1529 - 1965 -
- 6 - R.L. DANNLEY et G.E. CORBETT . J. Org. Chem. 31 - 1966 - 153 -
- 7 - R.N. HASZELDINE. R.B. HASLOP et J.W. LETHBRIDGE . J. Chem. soc. 4901 -
1964
- 8 - A. KERGOMARD et J. BIGOU . Bull. Soc. Chim. France 1956 - 486 -
- 9 - A. KERGOMARD et J. PHILIBERT - BIGOU. Bull. Soc. Chim. France 1958 -
334 -
- 10 - C.G. SWAIN, W.H. STOCKMAYER et J.T. CLARK. J. Amer. Chem. Soc. 72 5426
- 11 - R.L. DANNLEY - Communication personnelle. 1950
- 12 - KOLTHOFF et MILLER. J. Amer. Chem. Soc. 78 - 3055 - 1951 -
- 13 - P.D. BARTLETT et T.G. TAYLOR - J. Amer. Soc. 83 - 856 - 1961 -
- 14 - RAZWAEV, LIKHTEROV et ETLIS. Tetrahedron Letters - 1961 - 527 -
- 15 - R.L. DANNLEY - Conférence à Clermont - Ferrand 11 septembre 1967
- 16 - P. KORVACIC et M.E. KURZ - J. Amer. Chem. Soc. 1965 - 87 - 4811
- 17 - D. H. HEY and Co. - J. Chem. Soc. 1955 - 6 -
- 18 - D.Y. CURTIN et Y.G. HENDRICKSON - J. Org. Chem. 1956 - 21 - 1260
- 19 - F.D. GREENE, W. ADAM et J.E. CANTRILL. J. Amer. Chem. Soc. 83 - 3461 -
1961 -
- 20 - R. STERN - Abstract of the 131st Meeting of the American Society Miami.
Fla. April. 1957 . 5-0
- 21 - R.E. BUCKLES -J.M. BADER et R.J. THURMAIER - J. Org. Chem. 1962 -
27 - 423 -
- 22 - P. BALLINGER et P.B.D. de la MARE -J. Chem. Soc. 1481 - 1957

- 23 - P.D. BARTLETT - J. Amer. Chem. Soc. 58 - 466 - 1936
- 24 - J.D. ROBERTS - E.R. TRUMBULL - Jr. W. BUNNET et R. ARMSTRONG - J. Amer. Chem. Soc. 72 - 3116 - 1950 -
- 25 - H. KWART et L. KAPLAN - J. Amer. Chem. Soc. 76 - 4072 - 1954 -
- 26 - H. KWART et W.G. VOSBUGH - J. Amer. Chem. Soc. 76 - 5400 - 1954 -
- 27 - H. KWART et R.K. MILLER - J. Amer. Chem. Soc. 78 - 5678 - 1954 -
- 28 - S. J. CRISTOL - R.P. ARGANBRIGHT - G.D. BRINDELL et R.M. HEITZ - J. Amer. Chem. Soc. 79 - 6035 - 1957 -
- 29 - H. KWART et R.K. MILLER et J.L. NYCE J. Amer. Chem. Soc. 80 - 887 - 1958 -
- 30 - S.J. CRISTOL - W.K. SEIFERT - D.W. JOHNSON et J.B. JURALE - J. Amer. Chem. Soc. 84 - 3918 - 1962 -
- 31 - T.G. TAYLOR et A.W. BAKER - J. Amer. Chem. Soc. 85 - 2746 - 1963
- 32 - H. KWART et J.L. NYCE - J. Amer. Chem. Soc. - 86 - 2601 - 1964 -
- 33 - S.J. CRISTOL - T.C. MORRILL et R.A. SANCHEZ - J. Org. Chem. 31 - 2726 1966 -
- 34 - M.L. PPONTSMA - J. Amer. Chem. Soc. 87 - 4293 - 1955 -
- 35 - E.S. HUYSER et R.M. KELLOG - J. Org. Chem. 30 - 3003 - 1965 -
- 36 - E. TOBLER - D.E. BATTIN et D.J. FOSTER - J. Org. Chem. 29 - 2834 - 1964
- 37 - E. TOBLER et D.J. FOSTER - J. Org. Chem. 29 - 2182 - 1961 -
- 38 - J.A. BEARSON et R. SWIDLER - J. Amer. Chem. Soc. 76 - 4060 - 1954 -
- 39 - S.J. CRISTOL et G.D. BRINDELLE - J. Amer. Chem. Soc. 76 - 5699 - 1954
- 40 - S.J. CRISTOL et R.P. ARGANBRIGHT - J. Amer. Chem. Soc. 79 - 6039 - 1957
- 41 - S.J. CRISTOL et J.A. REEDER - J. Org. Chem. - 26 - 2182 - 1961 -
- 42 - W. REUSH - J. Org. Chem. 27 - 1882 - 1962 -
- 43 - N.A. LEBEL - J. Amer. Soc. 82 - 623 - 1960 -
- 44 - E.I. SUYDER et B. FRAUZUS - J. Amer. Chem. Soc; 86 - 1964 - 1167 -
- 45 - P.R. STORY - J. Amer. Chem. Soc. - 82 - 2085 - 1960
J. Org. Chem. 26 - 287 - 1961 -
- 46 - H. TARRIDA et T. TSUJI - J. Org. Chem. 29 - 849 - 1964 -
- 47 - A. FERRITTI et G. TESI - J. Chem. Soc. 1965 - 2503.

- 48 - D.I. DAVIES et S.J. CRISTOL - Advances in free radical chemistry.
Vol. I - Edited by G.H. WILLIAMS - Logos Press, Academic, Presse.
1965 p. 155.
- 49 - G.T. YOUNGBLOOD, C.D. TRIVETTE et P. WILDER Jr. - J. Org. Chem. 23 -
684 - 1958 -
- 50 - L. SCHMERLING, J.R. LUVISI et R.W. WELCH - J. Amer. Chem. Soc. 78 -
2819 - 1956
- 51 - S. WINSTEIN, M. SHATAVSKY, C. NORTON et R.B. WOODWARD - J. Amer. Chem.
Soc. 77 - 4183 - 1955 -
- 52 - S.J. CRISTOL, T.C. MORRIL et R.A. SANCHEZ - J. Org. Chem. 31 - 2719 -
1966 -
- 53 - S.J. CRISTOL, G.D. BRINDELL et J.A. REEDER - J. Amer. Chem. Soc. 80 -
635 -
- 54 - D.J. TRECKER et J.P. HENRY - J. Amer. Chem. Soc. 85 - 3204 - 1963 -
- 55 - M. PESEZ et P. POIRIER - Méthodes et réaction de l'analyse organique.
Vol II p. 50 MASSON - 1952
- 56 - A.J. PRINSEN et H. CLERFONTAIN - Rec.Trav. Chim. 1965 - 84 - 22
- 57 - A. WEISSBERGER et E.S. PROSKANER - Technique of organic chemistry
Vol 7 - Organic solvents - Interscience publishers, New York - 1955
p. 410 -
- 58 - Org. Synt. 37 - 1957 p. 65.
- 59 - R.A. FINNEGAN et R.S. Mc NEES - J. Org. Chem. 29 - 3234 - 1964 -
- 60 - SCHLOSSER - Angew. Chem. 3 - 371 - 1964 -
- 61 - J.E. FRANZ, C. OSUCH, W. DIETRICH. J. Org. Chem. 29 - 2922 - 1964 -

doi:10.1017/S0022292412001606 Published online by Cambridge University Press

[illegible]

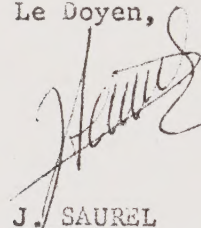
Deuxième thèse :

"Acides et bases durs et mous"

VU et PERMIS D'IMPRIMER,

Clermont-Fd, le 18 Décembre 1967

Le Doyen,



J. SAUREL

